

---

# Größenabhängige katalytische Aktivität geträgerter Metallcluster kombiniert mit elektrostatischen Molekularstrahlsimulationen

---

**Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters combined with  
electrostatic molecular beam simulations**

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation von M.Sc. Benjamin Elger aus Langen

Tag der Einreichung: 21. September 2017, Tag der Prüfung: 11. Dezember 2017  
Darmstadt, 2018 — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer
2. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Eduard-Zintl-Institut für  
Anorganische und Physikalische Chemie

Größenabhängige katalytische Aktivität geträgerter Metallcluster kombiniert mit elektrostatischen Molekularstrahlsimulationen

Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters combined with electrostatic molecular beam simulations

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Benjamin Elger aus Langen

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer

2. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess

Tag der Einreichung: 21. September 2017

Tag der Prüfung: 11. Dezember 2017

Darmstadt, 2018 — D 17

---

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas in seiner Arbeitsgruppe, die freundlichen Hilfestellungen bei theoretischen und praktischen Fragen, sowie für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank meinem Korreferenten Herrn Prof. Dr. Christian Hess, der mir mit fachlichen Diskussionen zur Seite stand und mir die Möglichkeit eröffnete, die Probenoberflächen in seinem Arbeitskreis mittels ALD zu präparieren.

Der Arbeitsgruppe danke ich für die tolle Zusammenarbeit, die informativen Gespräche und die ausgelassene Stimmung. Sie haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Besonders möchte ich mich bei Benjamin Waldschmidt und Stephan Krähling für die kompetente Einführung in den apparativen Aufbau und die gute Laborarbeit bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich bei Joachim Klett, Torben Schmidt, Florian Neuberger und Julian Baranyai für die hilfreiche Unterstützung und Durchführung diverser Experimente. Darüber hinaus gilt mein Dank Heike Hoffmann, den ehemaligen Kollegen Daniel Götz, Peter Hörtz, Armin Shayeghi, Urban Rohrmann, Sven Heiles und den aktiven Mitarbeitern Alexander Schießler, Oxana Upir, Marc Jäger, Martin Gleditzsch und Thomas Fuchs.

Bei den mechanischen und elektronischen Werkstätten bedanke ich mich stellvertretend bei Herrn Jung, Herrn Schwarz und Herrn Ühlken, für die kompetente Planung und Umsetzung der Werkstücke.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Frau, die mir immer mit Verständnis und einem offenen Ohr zur Seite stand, mich stets motiviert und einen anderen Blick auf die Dinge ermöglicht hat. Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung und das große Vertrauen, dass sie in mich gesetzt haben. Außerdem gehört mein Dank auch meinen Schwiegereltern für das unermüdliche Korrekturlesen und die Hilfestellungen in Informatikfragen.

Nicht zuletzt möchte ich auch meinen Geschwistern und Freunden danken, die mir immer zur Seite standen und mich in dieser Zeit unterstützt haben.

---





---

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Edelmetallcluster auf verschiedenen Oberflächen abgeschieden, um deren katalytische Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wird eine Ultrahochvakuumapparatur vorgestellt, mit der Cluster mittels Gleichstrom-Magnetron Sputtern erzeugt und mithilfe eines Quadrupolmassenfilters massenselektiert deponiert werden können. Zur Optimierung der apparativen Betriebsparameter, wie elektrische Potentialdifferenzen und Geometrien der ionenoptischen Bauteile, wurde der experimentelle Aufbau auf ein Simulationsmodell übertragen. Hiermit ist es möglich, Ionentrajektorien zu berechnen und somit experimentelle Voraussagen zu treffen. Zum einen kann die örtliche Verteilung der Cluster auf einer Oberfläche bestimmt und damit Aussagen über die Probenhomogenität gemacht werden. Zum anderen kann der Clusterstrom durch Anpassung der elektrostatischen Potentiale optimiert und die Zeit zur Suche der experimentellen Parameter verkürzt werden. Durch Einbinden von experimentellen Parametern und Parallelisierung der Simulation kann eine Simulation des Strahlengangs in kurzer Zeit aufgesetzt und analysiert werden. Zur Überprüfung der Simulation wird der experimentell ermittelte Clusterstrom für eine Variation verschiedener ionenoptischer Bauteile untersucht und mit dem Modell zur Deckung gebracht. Dabei zeigt sich, dass die elektrische Abschirmung der Ionen im vorderen Teil der Apparatur berücksichtigt werden muss, um die experimentellen Ergebnisse zu reproduzieren.

Im weiteren Verlauf wird die Auswirkung der angelegten elektrischen Potentiale an der Lochblende des Aggregationsrohrs und dem Skimmer auf das Expansionsverhalten der Cluster untersucht. Hier kann durch Anlegen von elektrischen Potentialen die kinetische Energie der Cluster verändert und damit auch die Transmission des Molekularstrahls verbessert werden.

Eine homogen mit Clustern bedeckte Oberfläche ist für anschließende katalytische oder spektroskopische Untersuchungen besonders wichtig. Daher werden experimentelle Untersuchungen und theoretische Berechnungen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Bauteile auf die Probenhomogenität zu bestimmen und schließlich zu optimieren.

Im letzten Teil werden die präparierten Oberflächen mittels Temperatur programmierter Desorption und Reaktion untersucht. Mit einer zuvor erstellten Temperaturkalibrierung und anschließender Betrachtung einer einkristallinen Pt(111)-Oberfläche kann der Versuchsaufbau anhand von Literaturdaten<sup>[1–3]</sup> validiert werden. Während Untersuchungen von Clustern auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit nur bei einem dünnen Film der aus  $\text{Pt}_N^+$ -Clustern mit  $N > 10$  erzeugt wurde, eine beobachtbare CO-Oxidation zeigt, können  $\text{Pt}_N^+$ - bzw.  $\text{Au}_N^+$ -Cluster mit  $N = 9, 12, 13, 19$  und  $29$  bzw.  $N = 6$  und  $9$  massenselektiert auf Titandioxid studiert werden. Während sich bei  $\text{Pt}_N^+$  mit zunehmender Clustergröße neue Reaktionskanäle der CO-Oxidation eröffnen, zeigen die massenselektierten  $\text{Au}_N^+$ -Cluster auf  $\text{TiO}_2$  eine Variation der  $\text{CO}_2$ -Desorptionstemperatur mit der Clustergröße und eine deutlich höhere Desorptionsenergie im Vergleich zu einem reinen Au(110)-Einkristall.

---

---

Die hier durchgeführten Experimente sind somit der Ausgangspunkt für eine weiterführende katalytische Untersuchungen von massenselektierten geträgerten Clustern.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Deposition von Clustern</b>	<b>3</b>
2.1	Vakuumsystem . . . . .	3
2.2	Molekularstrahlapparatur . . . . .	4
2.3	Magnetronsputterquelle . . . . .	6
2.3.1	Wachstumsprozesse . . . . .	7
2.3.2	Energieverteilung . . . . .	9
2.4	Quadrupolmassenfilter . . . . .	11
2.5	Quadrupolionendeflektor . . . . .	14
2.6	Probenwagen . . . . .	16
2.7	Präparation der Proben . . . . .	17
2.7.1	Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) . . . . .	17
2.7.2	Platin(111) . . . . .	18
2.7.3	Titandioxid . . . . .	18
2.8	Ablauf der Clusterdeposition . . . . .	20
2.9	Bedeckungsgrad . . . . .	21
2.10	Steuerung der Clustersynthese . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>25</b>
3.1	Temperatur programmierte Desorption und Reaktion . . . . .	26
3.1.1	Aufbau . . . . .	26
3.1.2	Ablauf der Messung . . . . .	28
3.1.3	Bestimmung der Bindungsenergie . . . . .	28
3.1.4	Kalibrierung der Temperatur . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>31</b>
4.1	Grundlagen zu SIMION . . . . .	31
4.2	Ablauf einer SIMION-Simulation . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
5.1	Elektrostatische Simulationen . . . . .	36
5.2	Einfluss von Lochblende und Skimmer auf die kinetische Energie der Cluster . . . . .	42
5.3	Strahlprofile . . . . .	43
5.4	Nachweis von Clustern auf Oberflächen . . . . .	49
5.5	Temperatur programmierte Desorption . . . . .	53
5.5.1	Pt(111)-Testsystem . . . . .	54
5.5.2	Pt <sub>N</sub> <sup>+</sup> auf HOPG . . . . .	59

---

---

5.5.3	$\text{Pt}_\text{N}^+$ auf $\text{TiO}_2$ . . . . .	62
5.5.4	$\text{Au}_\text{N}^+$ auf $\text{TiO}_2$ . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Fazit</b>	<b>71</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>79</b>

---

---

# 1 Einleitung

Die Suche nach Materialien mit definierten, einstellbaren Eigenschaften hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Nanopartikel bieten dabei mit ihrem größenabhängigen Verhalten ein vielversprechendes Feld, z.B. zur Herstellung anpassbarer Katalysatorsysteme.<sup>[4–7]</sup> Durch Änderung der Anzahl an Atomen oder Molekülen in solchen Nanopartikeln, vor allem bei Größen unterhalb von 100 Atomen, ist eine oft sprunghafte Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften zu verzeichnen. Eine Vielzahl an Reaktionen wurden dabei bereits an diesen Clustern in der Gasphase untersucht.<sup>[8]</sup> Abgeschiedene Cluster besitzen durch die Interaktion mit der Oberfläche eine veränderte geometrische und elektronische Struktur und sind daher neuartige Modellsysteme für die heterogene Katalyse.<sup>[9–11]</sup> Damit bilden die kleinen Cluster ein besonders interessantes Feld und stellen das Bindeglied zwischen einzeltem Atom und kondensierter Materie dar. Der strukturelle Übergang zwischen diesen beiden Bereichen wird zunehmend durch theoretische Berechnungsmethoden, wie der Dichtefunktionaltheorie, vorhergesagt. Dadurch ergeben sich wichtige Hinweise für die Anordnung der Atome im getragerten Cluster. Eine Kombination der theoretischen Beschreibungsverfahren mit experimentellen Studien führt zu einem tieferen Verständnis der katalytischen Prozesse.

In dieser Arbeit werden die Cluster in einer Ultrahochvakuumapparatur mithilfe einer Magnetronsputterquelle hergestellt und liegen nach erfolgter Expansion in einem Molekularstrahl vor. Vor dem Auftreffen der Cluster auf einer Oberfläche durchläuft der Molekularstrahl verschiedene ionenoptische Bauteile, wodurch die Transmission der Cluster zunehmend sinkt. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, ist es entscheidend, die elektrostatischen Potentiale an den einzelnen Strahlkomponenten individuell auf eine maximale Transmission anzupassen. Auf experimenteller Ebene ist dieser Prozess oft langwierig und verbraucht zudem kostbare Edelmetalle im Sputterprozess. Daher beschäftigt sich der erste Teil dieser Arbeit mit der Übertragung des experimentellen Aufbaus auf ein theoretisches Modell zur Berechnung der Ionentrajektorien innerhalb der Apparatur. Hierfür sind zuvor ermittelte Strahlparameter, wie z.B. die kinetische Energie der Cluster nötig, um die Simulation möglichst gut an das Experiment anzupassen. Auf Basis der Simulation ist damit es möglich, experimentelle Vorhersagen für verbesserte Geometrien von Molekularstrahlkomponenten sowie optimale Werte der Potentiale zu treffen und damit die Clustertransmission wesentlich zu erhöhen.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Strahlprofile des erzeugten Molekularstrahls auf der Oberfläche untersucht. Es ist für eine spätere katalytische Untersuchung entscheidend, dass die Cluster isoliert auf der Oberfläche vorliegen und nicht durch Diffusionsprozesse zusammenlagern. Zur Bestimmung und Optimierung der Gleichverteilung wurde ein Probenwagen eingeführt, mit dessen Hilfe der Clusterstrom während einer Deposition orts aufgelöst verfolgt werden kann. Durch einen Vergleich mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen in Kooperation

---

mit dem Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt wird dessen Funktionsweise verifiziert. Damit ist es möglich, die Abhängigkeit der verschiedenen elektrostatischen Potentiale auf die Probenhomogenität zu untersuchen und sogar mittels zuvor eingeführter Simulation vorherzusagen.

Sind die experimentellen Parameter optimal für eine Clusterdeposition eingestellt, kann eine Probenoberfläche in den Strahlengang transferiert und mit Clustern beladen werden. Für die katalytische Charakterisierung der Oberflächen ist es sehr wichtig, dass die Cluster intakt auf der Oberfläche vorliegen. Werden die Cluster mit einer zu hohen Energie deponiert, kann es zur Fragmentation, elastischen- oder inelastischen-Streuung bzw. zu einem Sputterprozess kommen, bei dem die Cluster oder die Oberfläche zerstört werden.<sup>[12–14]</sup> Aus diesem Grund werden die Cluster für die hier gezeigten Studien im *soft-landing* Bereich mit  $< 1$  eV pro Atom auf der Oberfläche gelandet.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden massenselektierte  $\text{Pt}_N^+$ - und  $\text{Au}_N^+$ -Cluster auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit und Titandioxid-Oberflächen deponiert und mithilfe der Temperatur programmierten Desorption und Reaktion auf ihr katalytisches Potential hin untersucht. Für diese Studien ist die exakte Oberflächentemperatur entscheidend, welche in dieser Arbeit über eine kalibrierte Probenoberfläche festgelegt wird. Durch zuvor durchgeführte Untersuchungen der Modellreaktion  $\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$  an einer Pt(111)-Oberfläche und Vergleich mit der Literatur wird das Verfahren erfolgreich verifiziert.

---

## 2 Deposition von Clustern

Für die Untersuchung von Nanopartikeln auf Oberflächen ist es wichtig, reproduzierbare, definierte Voraussetzungen zu schaffen. Zum einen müssen die Partikel eine einheitliche Größe aufweisen, zum anderen muss die Oberfläche, auf der sie abgeschieden werden, über die Zeit der Deposition weitgehend frei von Verunreinigungen bleiben. Um dies zu erreichen, wird eine Hochvakuumapparatur verwendet, die es ermöglicht Nanopartikel bei einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar zu deponieren.

In diesem Abschnitt wird die verwendete Molekularstrahlapparatur vorgestellt. Mit dieser ist es möglich Cluster zu erzeugen, nach Größe zu selektieren und wahlweise auf definierten Oberflächen abzuschneiden oder mithilfe von Messplatten den Clusterstrom an verschiedenen Stellen des Molekularstrahls zu bestimmen.

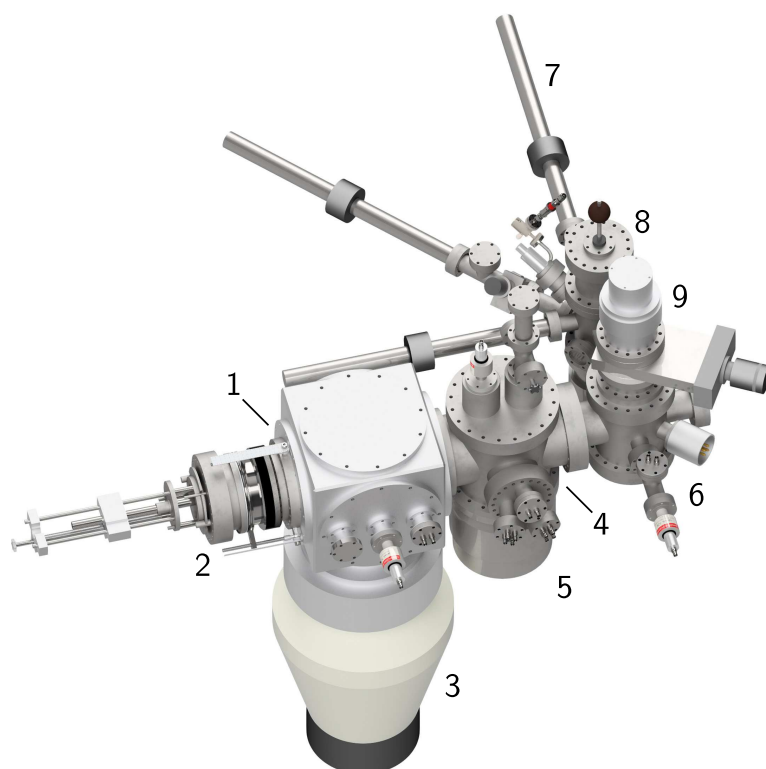
Eine mit Clustern präparierte Oberfläche kann anschließend in eine Ultrahochvakuumkammer mit einem Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar transferiert und mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction, LEED), Augerelektronenspektroskopie (AES) und Temperatur programmierter Desorption und Reaktion (TPD, TPR) untersucht werden (Kapitel 3). Für weitere Untersuchungen können die Proben in einer mobilen Vakuumkammer unter Ultrahochvakuumbedingungen zu anderen Messstationen, wie z.B. der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, befördert werden.

---

### 2.1 Vakuumsystem

---

Für die Herstellung und Deposition massenselektierter Nanopartikel wird ein System aus vier Vakuumkammern verwendet (Abbildung 2.1). Hierbei handelt es sich um ein Ultrahochvakuumsystem (UHV-System) mit einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Die vordere Quellenkammer (1) enthält das Aggregationsrohr samt Clusterquelle (2), welches bis zur Mitte des Würfels hineinragt. Durch eine  $2000 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  *Edwards Diffstack* Öldiffusionspumpe (3) wird während der Deposition ein Druck von etwa  $10^{-3}$  mbar bis  $10^{-4}$  mbar innerhalb der Quellenkammer erreicht. Innerhalb des Aggregationsrohrs ist der Druck rund vier bis fünf Größenordnungen höher, wodurch es zu einer Expansion des Gasgemischs und Formung eines Molekularstrahls kommt. Dieser wird zur Massenselektion in die Quadrupolkammer (4) geleitet. Mit einer  $1000 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  *Varian Turbo V1000HT* Turbomolekularpumpe (5) wird diese zweite Druckstufe auf etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar evakuiert und schließt an die Benderkammer (6) an. Hier wird der positiv geladene Molekularstrahl um  $90^\circ$  abgelenkt um die neutralen, nicht größenselektierten Teilchen aus dem Strahl zu entfernen. Mit Hilfe des Transferarms (7) kann der Probenwagen an die Messposition gefahren werden, die sich zwischen der Präparationskammer (8) und der Benderkammer befindet. An dieser Position herrscht während der Deposition ein Druck von etwa  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar, welcher durch die beiden



**Abbildung 2.1:** Ultrahochvakuumsystem bestehend aus vier Kammern zur Erzeugung und Deposition von Clustern auf Oberflächen: Quellenkammer (1), Clusterquelle (2),  $2000 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  Öldiffusionspumpe (3), Quadrupolkammer (4),  $1000 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  Turbomolekularpumpe (5), Benderkammer (6), Transferarm (7), Präparationskammer (8),  $300 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  Turbomolekularpumpe (9).

Turbomolekularpumpen *Agilent Turbo 301* mit  $300 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  (9) und *Pfeiffer-Balzer TPU170* mit  $170 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  erzeugt wird. Alle Hochvakuumumpen werden durch vorgelagerte Drehschieberpumpen evakuiert.

Das Vakuumsystem wurde für eine effiziente Deposition von Nanopartikeln ausgelegt und die Flugstrecke sukzessive verkürzt, um die Transmission der Teilchen zu steigern und Oberflächen in möglichst kurzer Zeit zu bedecken.

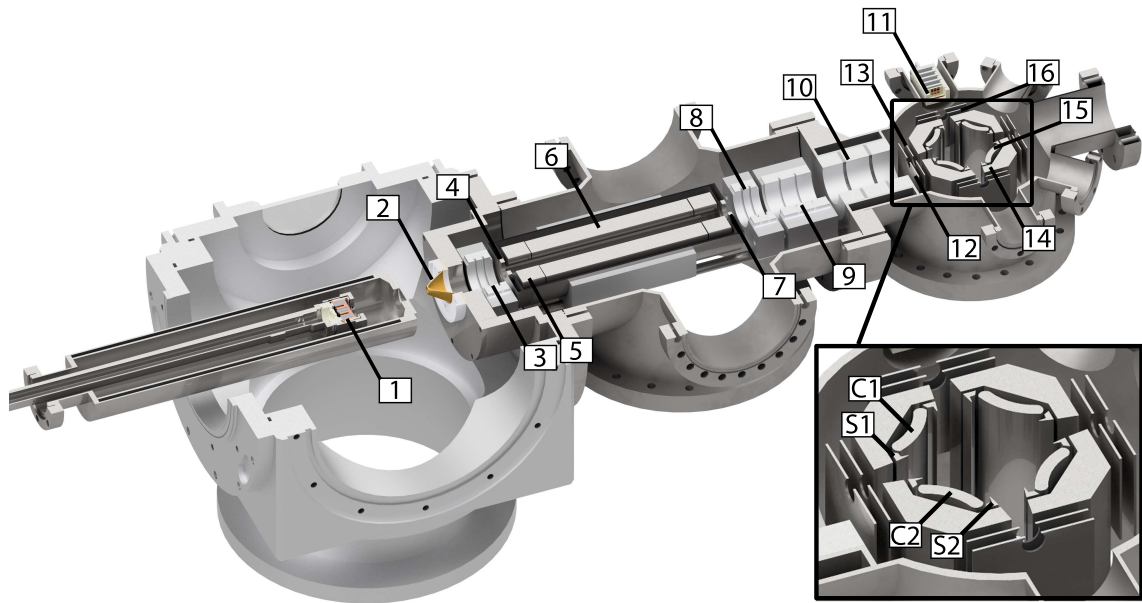
---

## 2.2 Molekularstrahlapparatur

---

Ein Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Elemente der Molekularstrahlapparatur ist in Abbildung 2.2 gegeben. Das Herzstück der Apparatur stellt die Magnetronsputterquelle (1) dar, welche für die Clusterbildung innerhalb des Aggregationsrohrs sorgt. Nach Expansion durch eine elektrisch isolierte Lochblende mit  $\varnothing = 3 \text{ mm}$  ins Hochvakuum passieren die Teilchen einen Strahlabschaler (2) (engl.: Skimmer), der den Molekularstrahl vorwiegend von den leichteren Inertgasteilchen befreit. Durch seine kleine Öffnung von  $\varnothing = 4 \text{ mm}$  dient er zugleich als Druckstufe zwischen Quellen- und Quadrupolkammer. Der Skimmer ist durch ein Teflonadapter isoliert von der restlichen Apparatur aufgehängt und kann so mit einem zusätzlichen Potential betrieben





**Abbildung 2.2:** Experimenteller Aufbau des Molekularstrahlsystems bestehend aus einer Magnetronspulterquelle (1), Skimmer (2), elektrostatische Einzellinse 1 (3), QP-Eingangslinse (4), Pre- und Postrods (5), QP-Hauptstäbe (6), QP-Austrittslinse (7), Einzellinsen 2-4 (8, 9, 10), Probenwagen (11), QID-Eingangslinse (12), QID-Eingangsplatte (13), QID-Gehäuse (14), QID-Haupt- und Eckelettroden (15: C1/S1, C2/S2) und QID-Ausgangslinse (16).

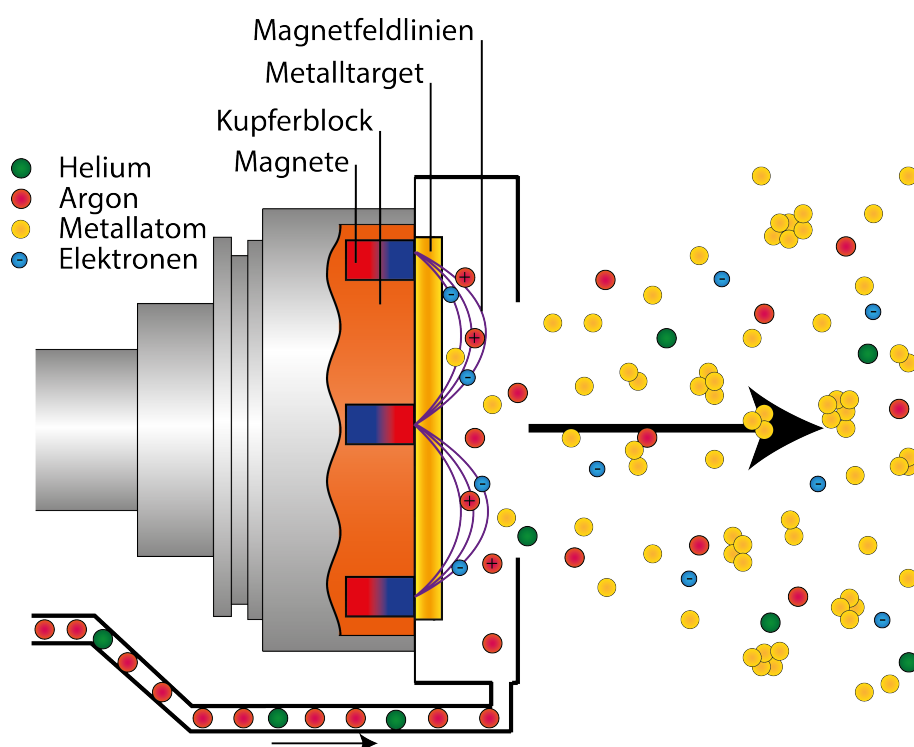
werden. Im Anschluss an den Skimmer durchfliegen die Teilchen eine erste elektrostatische Linse (3), die aus drei Segmenten besteht. Die äußeren Segmente sind dabei auf Erdpotential festgelegt, wobei an das innere Segment eine Spannungsdifferenz angelegt werden kann. Der divergierende Molekularstrahl kann auf diese Weise wieder refokussiert werden, um die Transmission zu erhöhen. Optimalerweise liegt der Fokuspunkt in der Eingangslinse (4) des darauf folgenden Quadrupolmassenfilters, der für eine Massenselektion der Teilchen sorgt. Der Quadrupolmassenfilter besteht aus drei Untereinheiten, den vor- und nachgeschalteten Filtern (5) (engl.: Pre- und Postrods) und den dazwischen liegenden Hauptstäben (6). Letztere können mit einer zusätzlichen Gleichspannung überlagert werden, um die Effektivität der Filterfunktion für zu schnelle oder zu langsame Teilchen zu erhöhen. Der Filter leitet Ionen mit der gewünschten Masse auf stabilen Bahnen bis zu dessen Austrittslinse (7), nach der sie drei weitere Einzellinsen (8, 9, 10) passieren, um in den Quadrupolionendeflektor (QID) zu gelangen (Bildeinschub unten rechts). Der positiv geladene Anteil des Molekularstrahls wird hier um 90° abgelenkt und auf die neun Segmentplatten des Probenwagens (11) oder direkt auf eine Probenoberfläche gelenkt. Der QID besteht aus 13 Bauteilen, die individuell mit einem Potential versehen werden können. Zur Vereinfachung des Experiments werden nur die Eingangslinse und -platte (12, 13), das Gehäuse (14), die Elektroden (15: C1/S1) sowie die Ausgangslinse (16) zur Formgebung und Ablenkung des Molekularstrahls verwendet.

In den folgenden Kapiteln wird auf die einzelnen Bauteile mit ihrer Funktion genauer eingegangen.

## 2.3 Magnetronsputterquelle

Nanopartikel können mit unterschiedlichen Methoden erzeugt werden.<sup>[15]</sup> Einerseits ist eine nasschemische Synthese<sup>[16–19]</sup>, durch Bestrahlen von Lösungen mittels Mikrowellen<sup>[20–22]</sup> oder durch Elektrosponnen<sup>[23,24]</sup> möglich. Andererseits können sie auch durch Agglomeration eines Metaldampfes in einer definierten Atmosphäre gebildet werden. Letzteres wird z.B. durch Laserverdampfung oder Sputtern eines metallischen Festkörpers umgesetzt. Für die vorliegende Arbeit wird der Prozess des Magnetronsputters verwendet, um die Vorteile einer Herstellung in einer sauberen Gasatmosphäre mit einer kontinuierlichen Clusterproduktion zu kombinieren. In der Industrie<sup>[25]</sup> wird dieser Prozess bereits seit vielen Jahrzehnten aufgrund der hohen Effizienz erfolgreich verwendet.<sup>[26]</sup> Ein weiterer Vorteil für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau ist der hohe Anteil an geladenen Clustern, welche bei diesem Vorgehen erzeugen werden.<sup>[27–29]</sup> In Abbildung 2.3 wird schematisch der Aufbau des verwendeten Magnetronsputterkopfs gezeigt. Hierbei handelt es sich um einen kommerziellen *Onyx11C MAG II* Sputterkopf der Firma *Angstrom Science*, der individuell eingesetzt werden kann. Das Prinzip basiert dabei auf dem Aufbau von Haberland, welches bereits in vielen weiteren Molekularstrahlapparaturen erfolgreich eingesetzt wird.<sup>[28,30–34]</sup>

Durch Beschuss einer 2,54 cm (1") großen Metalloberfläche (engl.: Target) mit Argonionen



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des Magnetronsputterprozesses mit anschließender Clusterbildung.

als Sputtergas können Metallatome und kleinere Atomverbände aus dem Target abgetragen und in die Gasphase gebracht werden. Zusätzlich zu Argon wird auch Helium als Kühlmedium

entweder unmittelbar vor dem Metalltarget oder im hinteren Teil des Aggregationsrohrs mit Hilfe von Massendurchflussreglern (engl.: mass flow controller, MFC) der Firma *Bronkhorst* eingeleitet. Durch Stöße des Metallgases mit dem Helium kühlt dieses ab und fördert dabei die Clusterbildung.<sup>[35]</sup> Der maximale Durchsatz der MFCs liegt bei 562 sccm für Argon bzw. 170 sccm für Helium. Zur Ionisierung des Argons dient dabei als Anode ein kleiner Metallring vor dem Target, wobei das Target selbst die Kathode darstellt. Übliche Potentialdifferenzen von 300 V ionisieren das eingeleitete Argon, was zur Bildung eines Plasmas vor dem Sputterkopf führt. Dabei wird die Sputterquelle in einem konstanten Leistungsmodus betrieben, bei dem die Potentialdifferenz automatisch an veränderte Synthesebedingungen angepasst wird. Neben herausgeschlagenem Metall werden durch den Sputterprozess auch Sekundärelektronen aus der Oberfläche freigesetzt. Diese bewegen sich auf Zykloidenbahnen um Magnetfeldlinien, die durch Permanentmagneten hinter dem Target hervorgerufen werden.<sup>[36]</sup> Das magnetische Feld vor dem Target liegt dabei in der Größenordnung von 450 mT. Die durch den Sputterprozess eingetragene Wärme wird über einen wassergekühlten Kupferblock abgeführt, der sowohl die Magneten als auch das Metalltarget kühlt.

Im Vergleich zu herkömmlichen Sputteranlagen kann durch das zusätzliche Magnetfeld die Elektronendichte vor dem Target erhöht werden. Aufgrund dieser verlängerten Verweilzeit tragen die Elektronen maßgeblich zu einer fortlaufenden Ionisierung des Argons bei. Bei gleicher Sputterleistung kann so mit geringerem Argondruck als bei sonstigen Sputteranlagen gearbeitet werden. Der Enddruck am Ort der Deposition und die Bildung des Molekularstrahls werden damit positiv beeinflusst.

Innerhalb eines doppelwandigen Aggregationsrohrs, welches mit flüssigem Stickstoff auf bis zu -180°C abgekühlt werden kann, befindet sich der gesamte Aufbau des Sputterkopfs. Eine 3 mm Blendenöffnung schließt das Rohr ab und stellt den Übergang ins Hochvakuum dar. Der Abstand zwischen Sputterkopf und Blendenöffnung kann dabei stufenlos variiert werden und wird fortlaufend als Aggregationslänge bezeichnet. Die Sputterquelle produziert in ähnlichem Maße geladene als auch neutrale Teilchen. Von dem geladenen Anteil werden dabei etwa zur Hälfte positive Teilchen gebildet, welche in dieser Arbeit ausschließlich untersucht werden.

---

### 2.3.1 Wachstumsprozesse

---

Beim Clusterwachstumsprozess innerhalb des Aggregationsrohrs können drei Mechanismen unterschieden werden.<sup>[37]</sup> Zu Beginn überwiegt der Kondensationsprozess (Gl. 2.1), bei dem einzelne Metallatome M zu Dimeren aggregieren. Die dabei frei werdende Bindungsenergie muss aufgrund der mangelnden Freiheitsgrade über einen dritten Stoßpartner A abgeführt werden.



Der Stoßpartner A kann dabei ein Edelgasatom, ein weiteres Metallatom oder auch die gekühlte Rohrwand sein. In den ersten beiden Fällen kann die aufgenommene Energie zu einem späteren

Zeitpunkt ebenfalls wieder an das Reaktionssystem abgegeben werden. Auf diese Weise entstandene Dimere als Kondensationskeime können nun durch Stöße mit weiteren Metallatomen größere Cluster bilden.



Für größer werdende Cluster mit  $N$  Atomen steigen die Schwingungsfreiheitsgrade auf  $3N - 5$  für lineare und  $3N - 6$  für nicht-lineare Geometrien an, wodurch die frei werdende Bindungsenergie zunehmend besser verteilt wird. Ein Dreikörperstoß ist nun für die fortlaufende Clusterkondensation nicht mehr nötig.

Häufen sich auf diese Weise größere Cluster an, verarmt die Konzentration der Metallatome in der Gasphase und es treten zwei weitere Prozesse zunehmend stärker auf. Zum einen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei kleinere Cluster treffen und sich zu einem energetisch günstigeren großen Cluster zusammenlagern.



Dieser Prozess wird Koagulation genannt und spielt in der verwendeten kontinuierlich arbeitenden Quelle mit eher kleinen Aggregationslängen eine untergeordnete Rolle. Zum anderen kommt es zur sogenannten Ostwaldreifung, bei dem Cluster oberhalb einer kritischen Größe  $k > n_{\text{krit}}$  vermehrt Atome anlagern, wobei Cluster unterhalb dieser Größe  $(l + n) < n_{\text{krit}}$  bevorzugt Atome an den Metaldampf abgeben.



Für die kontrollierte Abscheidung der Cluster auf Oberflächen ist es wichtig, möglichst wenig Fremdatome im Molekularstrahl zu haben, mit denen die Cluster reagieren können. Auch ist eine fortlaufende Aggregation bzw. Koagulation nach der Größenselektion nicht mehr erwünscht. Aus diesem Grund ist es nötig, die Clustersynthese unter Vakuumbedingungen durchzuführen, sodass sich die Teilchen stoßfrei fortbewegen können. Für ein ideales Gas ist die mittlere freie Weglänge gegeben durch  $\lambda = kT \cdot (\sqrt{2}\pi p d^2)^{-1}$ , mit der Boltzmann-Konstante  $k$ , dem Hintergrunddruck  $p$  und dem Teilchendurchmesser  $d$ . Bei einem Druck von  $p = 10^{-5}$  mbar, einer Temperatur von  $T = 80$  K und einem Teilchendurchmesser von  $d = 1$  nm ist  $\lambda = 25$  cm und damit größer als der Blenden-Skimmer Abstand. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Stöße der Cluster untereinander weitgehend unwahrscheinlich sind und sich damit die Clustergröße nicht mehr verändert.

---

### 2.3.2 Energieverteilung

---

Die kinetische Energie der Cluster bei der Deposition beeinflusst die Wechselwirkung der Cluster mit dem Trägermaterial maßgeblich. Entsprechend der Einschlagsenergie der Teilchen können verschiedene Prozesse stattfinden, welche dafür sorgen, dass die Cluster implantiert, zerstört oder intakt auf einer Oberfläche vorliegen. Liegt die Einschlagsenergie über einem kritischen Wert, so können zudem reaktive Streuprozesse beobachtet werden. Daher ist es besonders wichtig, diese Eigenschaft der Cluster zu kennen und zu kontrollieren.

Je nach Einschlagsenergie kann dabei die Clusterdeposition in folgende Regime eingeteilt werden:

- Das *soft-landing*-Regime liegt für Einschlagsenergien unter 1 eV pro Atom vor. Dabei bleiben die Cluster auf der Oberfläche intakt und besitzen oftmals durch die geringe Wechselwirkung eine erhöhte Mobilität, d.h. die Cluster können durch Diffusion die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche wechseln. Ein besonderes Problem dieser Diffusionsprozesse ist es, dass es zu einer Inselbildung kommen kann. Dabei lagern sich Cluster zusammen und bilden größere Inseln aus, vermehrt an Oberflächendefekten, wie Stufen, Kanten oder Punktdefekten.<sup>[38–40]</sup> Dies führt dazu, dass die zuvor massenselektierten Cluster nicht mehr isoliert vorliegen und beispielsweise die katalytischen Eigenschaften nun von einer Verteilung aus Clustern und Inseln bestimmt werden. In dieser Arbeit werden Cluster sanft auf Oberflächen abgeschieden, um die ursprünglich selektierte Clustergröße zu erhalten. Eine Inselbildung in TPD- und TPR-Untersuchungen wird durch Untersuchungen des nur jeweils ersten Messdurchlaufs verhindert.
- Im sogenannten *pinning*-Regime besitzen die Cluster eine erhöhte Einschlagsenergie von  $\sim 10$  eV pro Atom.<sup>[41]</sup> Damit ist die Energie ausreichend groß, um einige Oberflächenatome zu verdrängen und damit Defekte in der Oberfläche zu schaffen, an denen die Cluster verstärkt haften, wodurch sie nicht mehr so mobil sind wie im *soft-landing*-Bereich. Damit sind die Cluster zwar noch größtenteils intakt, besitzen aber eine erhöhte Wechselwirkung mit der Oberfläche. Je nachdem wie stark die Cluster in die Oberfläche eingedrungen sind, stehen nur noch Teile der Clusteroberfläche für Reaktionen zur Verfügung.
- Wird die Einschlagsenergie weiter erhöht und liegt damit im Bereich von einigen 10 bis zu mehreren 100 eV pro Atom, so treten zunehmend Streuprozesse auf.<sup>[42]</sup> Die Cluster treffen auf die Oberfläche und können dabei implantiert, elastisch oder inelastisch gestreut werden. Die Oberfläche wird stark beschädigt und teilweise abgetragen, weswegen solche Einschlagsenergien vor allem zur Reinigung von Oberfläche durch Sputterprozesse oder zur Untersuchung von Clusterfragmentationsprozessen eingesetzt werden.

Bei einer Expansion aus dem Aggregationsrohr, mit einem Betriebsdruck von  $p \approx 1$  mbar, in die Quellenkammer, mit einem um mindestens drei Größenordnungen geringerem Hintergrunddruck,

bildet sich ein gerichteter Molekularstrahl aus. Dieser resultiert aus der viel geringen mittleren freien Weglänge  $\lambda \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$  m im Aggregationsrohr und auch innerhalb der Lochblende im Vergleich zu deren Durchmesser. Die Teilchen stoßen so vermehrt untereinander und es kommt zur Ausbildung eines gerichteten Molekularstrahls mit einer engen Energieverteilung.

Bei der als adiabatisch angenommenen Expansion kühlt das Gas stark ab. Die Temperatur  $T$  hängt dann von der ursprünglichen Temperatur  $T_0$ , der Wärmekapazitäten  $\gamma = c_p \cdot c_v^{-1}$  und der Machzahl  $M$  ab

$$\left(\frac{T}{T_0}\right) = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1}. \quad (2.6)$$

Mithilfe der Poisson-Gleichung kann schließlich die Machzahl  $M$  in Abhängigkeit des Drucks  $p$  berechnet werden

$$M = \left[ \left( \left( \frac{p}{p_0} \right)^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \frac{2}{\gamma-1} \right]^{1/2}. \quad (2.7)$$

Für einatomige ideale Gase liegt die Machzahl im Bereich von 17 mit einem Druckunterschied von  $p \cdot p_0^{-1} = 10^{-5}$  und wird damit einer Überschallexpansion ( $M \geq 1$ ) zugeordnet. Dabei ergibt sich nach der Expansion eine mittlere kinetische Energie von 40 meV ( $440 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) für Argon. Für Cluster werden dabei ähnliche Geschwindigkeiten bei einer Expansion erwartet. Nicht berücksichtigt sind hierbei Effekte geladener Teilchen, welche mit den aus dem Sputterkopf austretenden elektrischen Feldern oder einer Potentialdifferenz an der Lochblende wechselwirken.

Auch experimentell kann die Geschwindigkeit der Cluster bestimmt werden.<sup>[30,43–45]</sup> In dieser Arbeit wird dafür ein elektrostatischer Spiegel mit drei parallelen Nickelnetzen anstelle der Einzellinse 1 aus Abbildung 2.2 eingesetzt. Während die äußeren beiden Netze geerdet sind, kann ein elektrostatisches Potential an das mittlere Netz angelegt werden. Treten nun positiv geladene Teilchen durch das erste Netz, so erfahren sie eine entsprechende Kraft. Übersteigt dabei die kinetische Energie  $E_{\text{Kin}}$  der Teilchen der potentiellen Energie des Spiegels  $E_{\text{Pot}}$  ( $E_{\text{Kin}} > E_{\text{Pot}}$ ), so werden sie zunächst um den Betrag des Potentials abgebremst, passieren das mittlere Netz und werden anschließend um den gleichen Betrag wieder beschleunigt. Im anderen Fall werden die Teilchen vor dem mittleren Netz abgelenkt und können den Spiegel nicht passieren. Mit dieser Methode kann der Clusterstrom bei unterschiedlichen elektrostatischen Potentialen bestimmt werden.

Durch Annähern der Intensitätsverteilung  $I$  mit einer komplementären Fehlerfunktion

$$I = A \cdot \text{erfc} \left( \frac{E_{\text{Pot}} - \mu}{\sigma \sqrt{2}} \right), \quad (2.8)$$

kann sowohl die mittlere kinetische Energie  $\mu$  als auch die Standardabweichung  $\sigma$  bestimmt werden. Hierbei stellt  $A$  einen Vorfaktor dar.

---

## 2.4 Quadrupolmassenfilter

---

Um Oberflächen mit einer einheitlichen Größe an Clustern zu deponieren, ist es notwendig, diese zuvor nach ihrer Masse zu selektieren. Die Synthesebedingungen der Clusterquelle können nicht hinreichend spezifisch auf eine einzige Größe eingestellt werden, weswegen die Verwendung eines Massenfilters unerlässlich ist. Geläufig sind hierbei drei Arten von Massenspektrometern: Sektorfeld-, Flugzeit- und Quadrupolmassenspektrometer. Ein Sektorfeldmassenspektrometer trennt die Ionen mit Hilfe eines magnetischen bzw. elektrischen Feldes auf, wobei sie eine für ihre Masse spezifische Kreisbahn durchlaufen und unterschiedlich stark abgelenkt werden. Bei bekannter kinetischer Energie und Ladung der Teilchen kann damit die Masse der Teilchen bestimmt werden. Die Auftrennung der Massen ist dann ein Problem, wenn die Teilchen homogen auf einer Probe abgeschieden werden sollen und erneut fokussiert werden müssen.

Das Flugzeitmassenspektrometer trennt die Ionen nach ihrer Geschwindigkeit auf. Durch Anlegen einer Potentialdifferenz an parallel gespannten Netzen werden die Ionen zwischen diesen Netzen beschleunigt und tragen so alle die gleiche mittlere kinetische Energie. Durch die Massendifferenz der Teilchen ergibt sich ein Geschwindigkeitsunterschied, der die Ionen über eine vorgegebene Flugstrecke auftrennt und sie zu unterschiedlichen Zeiten am Detektor ankommen lässt. Für eine Selektion einer bestimmten Masse muss nun der gewünschte Teil aus dem Molekularstrahl ausgeschnitten und auf eine Probe abgelenkt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist die hohe kinetische Energie der Teilchen nach der Massenselektion, die zu einer Fragmentation der Cluster auf der Oberfläche führen würde. Um dies zu vermeiden, müssen die Cluster vor dem Auftreffen abgebremst werden, was einen zusätzlichen apparativen Aufwand mit sich bringt und eine verringerte Transmission zur Folge hat. Zudem kann ein Flugzeitmassenspektrometer nur diskontinuierlich betrieben werden, wodurch bei Verwendung einer kontinuierlichen Clusterquelle ein Teil des Molekularstrahls nicht zur Deposition verwendet wird.

Die effizienteste Methode zur kontinuierlichen Massenselektion stellt der Quadrupolmassenfilter dar, welcher von Paul et al. entwickelt wurde.<sup>[46]</sup> Der Aufbau ist relativ simpel gehalten und besteht aus vier parallel angeordneten Elektroden, deren Mittelpunkte auf den Ecken eines Quadrats liegen. In Abbildung 2.4 ist dieser exemplarisch für ein Stabsystem mit 19 mm Stabdurchmesser gezeigt. Der verwendete Trifilter ist zusätzlich zu den Hauptstäben (1) noch mit vor- und nachgeschalteten Filtern (2) (engl.: Pre- und Postrods) ausgestattet. Den Ein- und Ausgang des Trifilters bilden jeweils eine Eingangs- bzw. Ausgangslinse (3, 4), die in das geerdete Gehäuse (5) eingelassen sind. Die Filterwirkung entsteht aus einem elektrischen Wechselfeld, welches durch Anlegen einer Gleichspannung mit einer überlagerten hochfrequenten Wechselspannung auf den Hauptstäben entsteht. Die jeweils gegenüberliegenden Stabpaare sind hierbei elektrisch miteinander verbunden. Gleichung 2.9 beschreibt die angelegte zeitabhängige Spannung, wobei  $U$  den Gleichspannungsanteil,  $A$  die Amplitude der Wechselspannung,  $\omega$  die Kreisfrequenz der Wechselspannung und  $U_{\text{Bias}}$  eine zusätzliche externe Gleichspannung angibt.

$$U_{\text{ges}} = \pm (U + A \cos(\omega_0 t)) + U_{\text{Bias}} \quad (2.9)$$



**Abbildung 2.4:** Quadrupolmassenfilter mit 19 mm Stabdurchmesser bestehend aus den Hauptstäben (1), Pre- und Postrods (2), Ein- und Ausgangslinse (3, 4) und dem geerdeten Gehäuse (5).

Die Pre- und Postrods sind über einen kleinen Abstand zu den Hauptstäben getrennt und bilden mit diesen und den zwischengelagerten hochohmigen Widerständen einen weiteren Schwingkreis. Die Amplitude der Wechselspannung liegt für die Pre- und Postrods bei  $0,5 \cdot A$ , wobei eine zusätzliche externe Gleichspannung angelegt werden kann. Wie bei den Hauptstäben sind auch die zusätzlichen Filter gegenüberliegend miteinander verbunden und schwingen in gleicher Phase wie die zugehörigen Hauptstäbe.

Treten geladene Teilchen in den Trifilter ein, so durchfliegen sie diesen auf schraubenförmigen Bahnen entlang der Hauptachse. Durch Aufstellen von Bewegungsgleichungen und Einführen der Parameter  $a$  und  $q$

$$a = \frac{4 \cdot z \cdot e \cdot U}{m \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \quad (2.10)$$

$$q = \frac{2 \cdot z \cdot e \cdot A}{m \cdot r_0^2 \cdot \omega^2}, \quad (2.11)$$

können die Bahnen als Differenzialgleichungen nach Mathieu beschrieben werden, deren Lösung bekannt ist.<sup>[47]</sup> Der Radius  $r_0$  steht hierbei für den halben Abstand der gegenüberliegenden Staboberflächen,  $e$  gibt die Elementarladung und  $z$  die Ladungszahl der Ionen an. Durch Einführen eines Stabilitätsdiagramms für  $a$  und  $q$  kann der stabile und instabile Bereich der Ionenbewegung grafisch dargestellt werden. Das Verhältnis  $a/q$  ist immer gleich  $2U/A$ , welches die Steigung der sogenannten Arbeitsgeraden angibt und damit das Auflösungsvermögen bestimmt. Die Selektion der Teilchen findet also nach einem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) statt, das durch Variation der Gleichspannung zusammen mit der Amplitude der Wechselspannung angepasst werden kann. Ionen mit einem günstigen  $m/z$ -Verhältnis besitzen eine stabile schraubenförmige Bahn durch den Quadrupolmassenfilter, während Ionen mit einem zu kleinen bzw. zu großen Verhältnis herausgefiltert werden.

In Abbildung 2.5 ist die niedrigste Region des Stabilitätsdiagramms in Abhängigkeit von  $a$  und  $q$

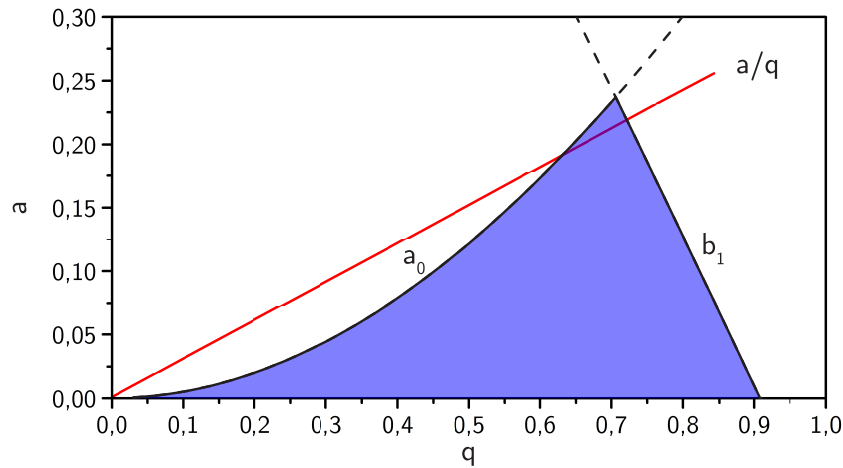


dargestellt, welche von beiden verwendeten Stabsystemen ausgenutzt wird. Für das Diagramm wurden die Näherungen nach Dawson mit

$$a_0 = \frac{q^2}{2} - \frac{7q^4}{128} + \frac{29q^6}{2304} - \dots \quad (2.12)$$

$$b_1 = 1 - q - \frac{q^2}{8} + \frac{q^3}{64} - \frac{q^4}{1536} - \frac{11q^5}{36864} + \dots \quad (2.13)$$

verwendet.<sup>[48]</sup> Jede Kombination von  $a$  und  $q$ , welche unterhalb von  $a_0$  und  $b_1$  begrenzt liegt, führt zu einer in  $x$ - als auch in  $y$ -Richtung stabilen Ionenbahn. In der vorliegenden Arbeit werden

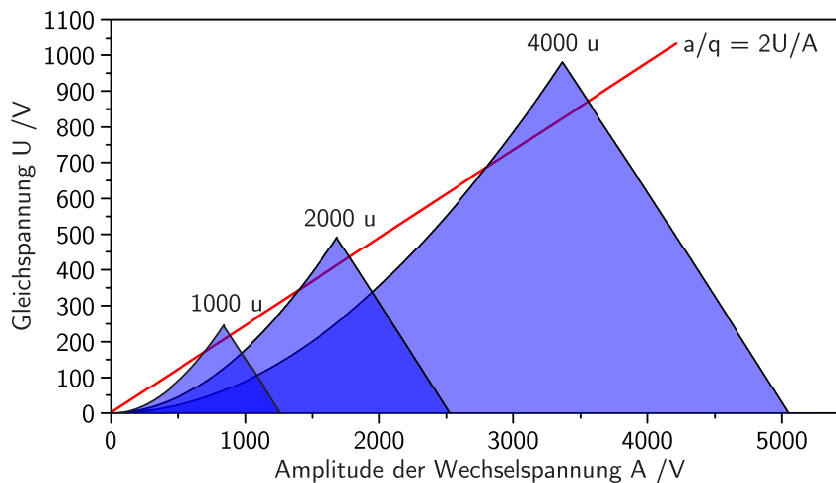


**Abbildung 2.5:** Niedrigst liegendes Stabilitätsdiagramm für ein Quadrupolmassenfilter in Abhängigkeit der Mathieuparameter  $a$  und  $q$ . Erstellt mit der Näherung nach Dawson<sup>[48]</sup> für  $a_0$  und  $b_1$ .

für die Selektion der Cluster zwei verschiedene Stabsysteme von *Extrel CMS* mit 9,5 mm und 19 mm Stabdurchmesser verwendet. Eine Vergrößerung des Stabdurchmessers, bei konstanter Frequenz der Wechselspannung, führt zu einer Erhöhung der Transmission, die proportional zum Quadrat des Durchmesser-Verhältnisses ist.<sup>[49]</sup> Das größere Stabsystem hat demnach eine vierfach erhöhte Transmission  $((19/9,5)^2 = 4)$ . Eine weitere Möglichkeit, die Transmission zu erhöhen, besteht in der Anpassung der Wechselspannungsfrequenz. Dabei liegt die Steigerung allerdings weit unterhalb des Transmissionszuwachs durch Anpassen des Stabdurchmessers. Beide Stabsysteme können mit einer 440 kHz und 880 kHz Elektronik betrieben werden, wodurch sich zudem stark der Massenbereich der Selektion ändert. In Tabelle 2.1 sind noch einmal alle verwendeten Kombinationen zwischen Stabsystemen und Elektroniken mit der resultierenden Transmission aufgezeigt. Für das 19 mm Stabsystem ist in Abbildung 2.6 das Stabilitätsdiagramm als Vergleich zwischen drei verschiedenen Massen (1000 u, 2000 u und 4000 u) dargestellt. In Rot ist zusätzlich die Arbeitsgerade eingezeichnet, welche für das bestehende System durch den Ursprung verläuft. Die Steigung der Arbeitsgerade kann dabei variiert werden und bestimmt schließlich die Auflösung des Quadrupolmassenfilters. Ersichtlich aus Abbildung 2.6 ist, dass bei steigender Masse, die Strecke der Arbeitsgeraden durch die Stabilitätsdiagramme zunehmend länger wird. Dies hat unmittelbaren Einfluss auf die Signalbreite, welche für große Massen ansteigt und damit die Auflösung des Massenfilters schmälert. Für eine optimale Auflösungs-

**Tabelle 2.1:** Kombinationen der Stabsysteme mit unterschiedlichen Wechselspannungen und des daraus resultierenden Massenbereichs bzw. relativen Transmission.

Stabsystem Ø Trifilter	Wechselspannungs- frequenz	rel. Transmission	Masse-zu- Ladungsbereich
19 mm	440 kHz	50 %	4-4000 amu/z
19 mm	880 kHz	50 %	1-1000 amu/z
9,5 mm	440 kHz	15 %	20-16000 amu/z
9,5 mm	880 kHz	20 %	10-4000 amu/z



**Abbildung 2.6:** Stabilitätsdiagramm des 19 mm Stabsystems für die Massen 1000 u, 2000 u und 4000 u in Abhängigkeit der Gleichspannung  $U$  und der Amplitude der Wechselspannung  $A$ . In rot ist die Arbeitsgerade des Quadrupolmassenfilters mit der Steigung  $a/q$  angegeben.

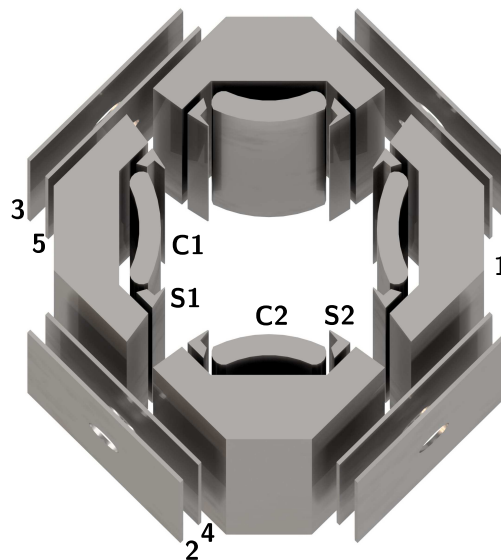
vermögen müsste die Arbeitsgerade durch die Spitzen der Dreiecke laufen, wodurch allerdings die relative Transmission drastisch abfallen würde und nur noch zentral in den Quadrupolmassenfilter eintretende Ionen auf stabilen Bahnen gehalten werden können. Hierbei gilt es einen geeigneten Kompromiss zu finden, mit dem eine möglichst hohe Transmission zusammen mit einer noch ausreichenden Auflösung vorliegt.

## 2.5 Quadrupolionendeflektor

Nach dem Passieren des Quadrupolmassenfilters und drei weiteren Einzellinsen tritt der Molekularstrahl in einen Quadrupolionendeflektor (QID) ein. Hier werden die Ionen um  $90^\circ$  abgelenkt, um die neutralen Teilchen zu entfernen. Diese bewegen sich ungehindert durch den Deflektor und werden an einer Scheibe abgeschieden. Die Funktionsweise des QID basiert dabei auf dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Quadrupolmassenfilter, diesmal ausschließlich betrieben mit einer Gleichspannung.<sup>[50]</sup> Der Verlauf von Ionen durch einen Quadrupolionendeflektor wurde in der Literatur bereits durch Simulationen visualisiert.<sup>[51,52]</sup>

Das verwendete Modell *QID-900* der Firma *Beam Imaging Solutions* ist ein kommerziell erhältlicher Quadrupolionendeflektor mit angepassten Ein- und Ausgangslinsen sowie Ein- und

Ausgangsplatten. In Abbildung 2.7 ist der QID schematisch dargestellt. Dieser besteht aus ins-



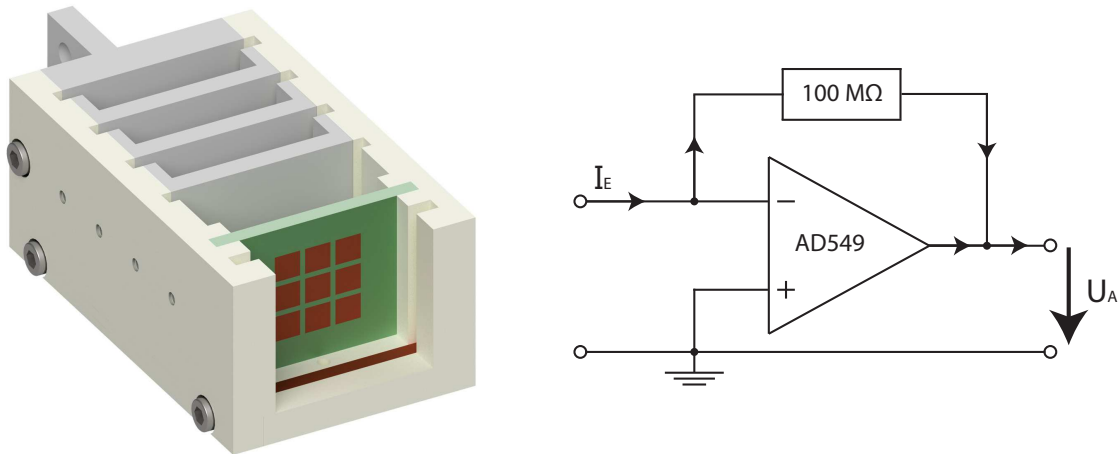
**Abbildung 2.7:** Quadrupolionendeflektor mit 13 individuell einstellbaren Elektroden: Hauptelektroden C1/S1, Ekelektroden S1/S2, Gehäuse (1), Ein- und Ausgangsplatte (2, 3), Ein- und Ausgangslinse (4, 5).

gesamt 13 individuell ansteuerbaren Elektroden. Die Hauptelektroden C1 und C2 bilden eine Quadrupolanordnung. Wie bereits für den Quadrupolmassenfilter in Kapitel 2.4 beschrieben, sind die gegenüberliegenden parabolisch geformten Elektroden elektrisch miteinander verbunden. Jede Hauptelektrode ist zudem von zwei Ekelektroden S1 und S2 umgeben, welche ebenfalls gegenüberliegend das gleiche Potential aufweisen. Treten Ionen in den QID ein, bewegen sie sich ihrer Energie entsprechend auf verschiedenen Radien durch das Bauteil. Demnach bietet der QID die Möglichkeit Ionen nach ihrer Energie zu selektieren, wodurch er auch zur Massenselektion verwendet werden kann. Zur Erstellung eines Massenspektrums ist dies allerdings sehr aufwendig, da der QID mit seinen 13 individuell ansteuerbaren Komponenten auf jede Masse optimal eingestellt werden muss. Das Gehäuse (1) schirmt die Elektroden nach außen hin ab und kann zusätzlich auf ein elektrisches Potential gelegt werden. Wird dieser sogenannte Floatmodus verwendet, können Teilchen mit unterschiedlicher Energie bei sonst gleichen Einstellungen der Elektroden auf einem gemeinsamen Radius umgelenkt werden. Dies ist von Vorteil, da die Quelle Clusterionen mit einer breiten Energieverteilung erzeugt. Vor jedem Eingangsschlitz des Gehäuses befinden sich zwei 1 mm starke Metallplatten im Abstand von 5 mm. Mittig in diesen Platten befindet sich eine Öffnung mit  $\varnothing = 1$  cm, wodurch sie als Ein- und Ausgangsplatte (2, 3) bzw. Ein- und Ausgangslinse (4, 5) fungieren. An allen acht Metallplatten kann ein elektrisches Potential unabhängig voneinander angelegt werden.

Der Einfachheit halber werden die Hauptelektroden C2 zusammen mit den Ekelektroden S2 geerdet. Dabei muss nur das Potential an C1 und S1 zusammen mit den Ein- und Ausgangsplatten und -linsen für die Umlenkung der Cluster verändert werden. Nach dem Austreten des Molekularstrahls aus der QID-Ausgangsplatte kann dieser auf einer Probenoberfläche im Probenwagen abgeschieden werden.

## 2.6 Probenwagen

Zur Deposition von Clustern auf Oberflächen muss eine Probe hinter der QID-Ausgangsplatte in den Strahlengang gefahren werden. Als Probenträger werden dabei an *Scienta Omicron* angelehnte Metallträger aus Edelstahl und Aluminium verwendet. Mit einem mechanisch verschiebbaren Transferarm, an dessen Ende eine Halterung (Abbildung 2.8 links) angebracht ist, lassen sich die Proben bis kurz vor den Ausgang des QID fahren. Der Wagen besitzt drei Aussparungen zur



**Abbildung 2.8:** Probenwagen zur Lagerung von drei Proben und Deposition im vordersten Einschub (links). Zusätzlich kann mit der  $3 \times 3$  Messplattenanordnung der Clusterstrom orts aufgelöst bestimmt und über die Verstärkerschaltung (rechts) in ein Spannungssignal im Millivolt-Bereich umgewandelt werden.

Lagerung von Probenträgern im hinteren Teil, sowie eine weitere Probenposition zur Deposition an der Vorderseite des Wagens. Letztere ist von innen mit Kupfer ausgekleidet, wodurch die Probe elektrisch kontaktiert wird und der ankommende Clusterstrom abfließen kann. Ist keine Probe in den vordersten Steckplatz eingesetzt, so kann der auftreffende Clusterstrom mit Hilfe von neun Kupfermessplatten orts aufgelöst detektiert werden. Jede dieser  $2,5 \times 2,5\text{ mm}$  großen Messplatten ist von der Rückseite her kontaktiert. Der Strom wird mit einem geschirmten zehnadrigen Kabel (neun Adern für die Messplatten und eine Ader für den vordersten Steckplatz) über eine Sub-D-Durchführung an einen Messverstärker geleitet. Hier wird der Strom im Pikoampere-Bereich in eine Spannung im Millivolt-Bereich umgewandelt. Die Verstärkerschaltung ist in Abbildung 2.8 rechts dargestellt. Der ankommende positive Clusterstrom  $I_E$  fließt dabei über einen  $100\text{ M}\Omega$  Widerstand ab, wobei der hochohmige Operationsverstärker (*ultra geringer Eingangsstrom Operationsverstärker AD549*) durch Anlegen eines negativen Potentials  $U_A$  am Ausgang dafür sorgt, dass zwischen den beiden Eingängen eine Steuerspannung von  $0\text{ V}$  anliegt. Durch diese invertierende Strom-zu-Spannungs-Konverterschaltung wird ein positiver Clusterstrom  $1\text{ pA}$  zu einer negativen Potentialdifferenz von  $-1\text{ mV}$  umgewandelt. Die Ausgänge der Verstärkerschaltungen sind ebenfalls über ein geschirmtes Kabel mit einem USB-Digital-Analogmodul *NI USB-6008* der Firma *National Instruments* verbunden, welches die parallele Aufzeichnung aller Messkanäle in einem dafür geschriebenen LabView-Programm ermöglicht (siehe Kapitel 2.10).

---

## 2.7 Präparation der Proben

---

Für die vorliegende Arbeit wurde als Trägermaterial hochorientierter pyrolytischer Graphit (engl.: highly oriented pyrolytic graphite, HOPG), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) auf Aluminium, sowie zur Evaluierung der Apparatur und Durchführung einer Temperatur programmierten Desorption und Reaktion ein Platin(111)-Kristall verwendet. Diese Materialien wurden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften schon häufig in der Literatur zur Abscheidung von Nanopartikeln verwendet und bieten damit einen guten Anfangspunkt für die Clusterdeposition.

---

### 2.7.1 Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG)

---

Zur Untersuchung geträgerter Cluster eignet sich hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) als Substratmaterial, da nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Clustern und der Oberfläche bestehen.<sup>[53]</sup> Zudem zeigt Graphit als inertes Material keine  $\text{CO}$ - oder  $\text{O}_2$ -Adsorption in den hier untersuchten Temperaturbereichen.<sup>[38]</sup> Für eine spätere thermische Untersuchung der Probe muss der HOPG-Kristall für eine gute Wärmeübertragung fest mit dem Edelstahlträger verbunden sein. Eine Vertiefung im Probenträger verkleinert zum einen die Wärmekapazität des Probenträgers und bietet zum anderen eine passgenaue Form für den HOPG-Kristall. Mit einem Zweikomponentenkleber der Firma *Epoxy Technology* (EPO-TEK<sup>®</sup> H21D) wird der Kristall mit dem Träger verbunden und für 60 Minuten bei  $150^\circ\text{C}$  ausgehärtet. Abbildung 2.9-links zeigt schematisch den Edelstahlträger mit dem verwendeten  $12 \times 12\text{ mm}$  großen HOPG-Kristall.

Zur Reinigung der HOPG-Oberfläche werden die obersten Schichten des Kristalls mit einem



**Abbildung 2.9:** Explosionszeichnung der verwendeten Probenträger. Links ein hochorientierter pyrolytischer Graphit-Kristall, welcher in eine Vertiefung des Edelstahlträgers eingeklebt wird. Rechts ein mit dem Probenträger verschraubter Platin(111)-Kristall.

Klebestreifen abgelöst. Dieser Schritt wird mindestens dreimal wiederholt und anschließend überstehende Reste der Graphitschicht vorsichtig entfernt. Nach dem Einschleusen der Proben ins Vakuum werden die Probenträger mehrere Male in der TPD-Kammer bei  $350^\circ\text{C}$  ausgeheizt, um die Ausgasung des Klebers zu beschleunigen. Der Prozess wird etwa zehnmal wiederholt, bis der Druck in der Kammer keinen deutlichen Anstieg mehr zeigt. Unmittelbar vor einer Deposition von Clustern auf dem HOPG-Kristall wird der Probenträger erneut auf  $350^\circ\text{C}$  aufgeheizt, um die Oberfläche von Adsorbaten zu befreien. Die so präparierte Oberfläche kann zur Deposition

der Cluster in den Probenwagen transferiert und in den Strahlengang gefahren werden. Zur Wiederherstellung der reinen HOPG-Oberfläche reicht es, den Kristall durch erneutes Ablösen der obersten Schichten zu reinigen.

---

### 2.7.2 Platin(111)

---

Da Pt(111) bereits ausführlich mit TPD/TPR untersucht wurde, eignet es sich besonders gut, um den hier entwickelten Versuchsaufbau zu evaluieren. Für die hier gezeigten Untersuchungen wurde ein Platin-Kristall mit einer (111)-Orientierung und einer Reinheit von 99,999% verwendet. Der Kristall hat einen Durchmesser von 10,00 mm mit einer Dicke von 0,50 mm. Ebenso wie im Abschnitt 2.7.1 beschrieben, wird der Kristall in eine Vertiefung des Edelstahlprobenträgers eingelassen. Aufgrund seiner Härte lässt sich der Kristall mit zwei M2 Schrauben mit Unterlegscheiben am Probenträger befestigen. Abbildung 2.9 (rechts) zeigt schematisch den Aufbau des Pt(111)-Probenträgers in einer Explosionsansicht.

Zur Reinigung der Pt(111)-Oberfläche wird die Probe in die Präparationskammer transferiert und für 10 Minuten mit Argon besputtert. Hierfür wird ein Sputterstrom von 20  $\mu$ A bei einer Beschleunigungsspannung von 750 V verwendet. Nach dem Sputterprozess ist die kristalline Oberfläche weitgehend zerstört und muss wiederhergestellt werden. Dazu wird die Probe ebenfalls in der Präparationskammer mit der Rückseite vor eine Glühwendel gesetzt, mit der die Probe thermisch aufgeheizt und damit die einkristalline Oberfläche ausgeheilt wird. Typische Werte zum Ausheilen der Probe sind ein elektrischer Strom von 8 A bei einer Spannung von 15 V für 3 Minuten.

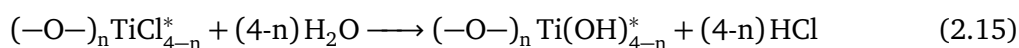
---

### 2.7.3 Titandioxid

---

Für eine Abscheidung von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) auf einem Aluminiumprobenträger wird das Verfahren der Atomlagenabscheidung (engl.: Atomic Layer Deposition, ALD) verwendet. Mit dieser Methode ist es möglich, dünne Schichten mit einer Präzision einer einzelnen Monolage aus der Gasphase auf einer Oberfläche abzuscheiden. Dafür werden verschiedene Vorgängermoleküle abwechselnd auf einer Oberfläche chemisorbiert, welche dann miteinander abreagieren. Wichtig hierbei ist, dass ein solches Vorgängermolekül nicht mit sich selbst reagieren kann. Mit diesem Prozess lassen sich Oberflächen auf eine Schichtdicke genau mit dem gewünschten Substrat bedecken.

Für die hier verwendete  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung mittels ALD werden  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Vorgängermoleküle verwendet. Dabei laufen nacheinander folgende Reaktionen ab<sup>[54]</sup>:



---

Als Substrat wird ein Aluminiumprobenträger verwendet, der zuvor abgeschliffen und für eine Stunde in destilliertem Wasser gekocht wurde. Hierdurch wird die Oberfläche mit Hydroxylgruppen versehen, welche nach Gleichung 2.14 mit dem Vorgängermolekül  $\text{TiCl}_4$  abreagieren. Nach dem Verfahren zum Abscheiden von  $\text{TiO}_2$  auf Siliziumwafern von Sobel et al. werden abwechselnd für je 10 Sekunden Reaktionszeit  $\text{TiCl}_4$  (Sigma Aldrich, 99,9 %) und  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben.<sup>[54]</sup> Bei einer Substrattemperatur von 388 K wird dieser Zyklus 295 mal wiederholt, welches einer Bedeckung von 10 nm  $\text{TiO}_2$  auf Siliziumwafern entspricht. Der Basisdruck der Anlage liegt während des Abscheideprozesses bei  $p \approx 1,6$  mbar. Zwischen den einzelnen Reaktionsschritten wird die Reaktionskammer für 30 s mit  $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Stickstoff (Reinheit 99,999 %) gespült. Zur Entfernung der Vorgängermoleküle von der Oberfläche wird der Probenträger folgendem Aufheizprofil in der Analysenkammer bei ca.  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar unterzogen:

- 653 K für 60 Minuten
- 723 K für 60 Minuten
- 403 K für mindestens 12 Stunden

Nach erneutem Aufheizen der Probe ist kein drastischer Druckanstieg in der Kammer zu verzeichnen und die Oberfläche kann mit Clustern belegt werden. Unmittelbar vor einer Deposition wird der Probenträger kurzzeitig auf 723 K aufgeheizt, um die Oberfläche erneut von Adsorbatmolekülen zu befreien. Eine so hergestellte Probe kann nach einer Clusterdeposition im Gegensatz zu einer HOPG Probe nicht regeneriert werden und muss durch Abschleifen des Aluminiumträgers und Aufdampfen der  $\text{TiO}_2$  Schicht erneut hergestellt werden. Hess et al. zeigte mit der gleichen Abscheidungs-methode von  $\text{TiO}_2$  auf  $\text{SiO}_2$  und einer anschließenden Kalzinierung bei 823 K an Atmosphäre eine Ausbildung von kristallinem Anatas  $\text{TiO}_2$ .<sup>[55]</sup> Unter Vakuumbedingungen ist die Ausbildung solcher kristalliner Segmente bereits bei den hier verwendeten Temperaturen von 723 K möglich, wodurch von einer zumindest teilweise kristallinen Oberfläche ausgegangen werden kann.

---

## 2.8 Ablauf der Clusterdeposition

---

Vor einer Deposition von Clustern werden die Hochvakuumventile zur Öldiffusionspumpe an der Quellenkammer, sowie zur  $170 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  Turbomolekularpumpe an der Benderkammer geöffnet. Der Basisdruck sinkt dabei auf  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar ab. Weiterhin wird das Aggregationsrohr mit flüssigem Stickstoff auf ca. 88 K abgekühlt und die Wasserkühlung des Quellenkopfs eingeschaltet. Währenddessen wird die Clusterquelle für mindestens 20 Minuten mit je 2 – 3 % Argon und Helium gespült, um die Leitungen von Verunreinigungen zu befreien. Zur Umrechnung der Gasflüsse in Standardkubikzentimeter ist die Tabelle 7.1 (im Anhang) angegeben.

Nach Erreichen der Endtemperatur von ca. 88 K im Aggregationsrohr wird durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz von typischerweise 300 V zwischen dem Kathodenmaterial und dem darüber angeordneten Edelstahling ein Argonplasma gezündet. Zur Maximierung des Clusterstroms werden zuerst Massenspektren auf einer Messplatte unmittelbar hinter der Quadrupolausgangslinse aufgenommen. Anschließend wird mittels Quadrupolmassenfilter eine einzelne Clustermasse selektiert. Hiermit kann leicht der Einfluss der einzelnen elektrostatischen Komponenten auf die Intensität des Clusterstroms untersucht und schließlich maximiert werden. Danach wird die Strommessplatte aus dem Strahlengang entfernt und der Clusterstrom durch Umlenken im QID auf den Probenwagen gelenkt. In diesem befindet sich im vordersten Einschub ein Testprobenträger mit einer elektrisch leitenden Fläche von  $A = 0,78 \text{ cm}^2$  ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$ ). Mit diesem Probenträger kann der gesamte auftreffende Clusterstrom gemessen und durch Anpassen aller elektrostatischen Komponenten des Strahlengangs optimiert werden.

Ist die Clusterintensität ausreichend für eine Deposition, wird durch Entfernen des Testprobenträgers der Clusterstrom auf der Messplattenanordnung gemessen. Erneut werden die elektrostatischen Komponenten, vornehmlich im hinteren Teil der Molekularstrahlapparatur, angepasst und damit die Homogenität des Clusterstrahls erhöht. Nach Erreichen einer homogenen Verteilung auf den  $3 \times 3$ -Messplatten wird die zuvor gereinigte Probe in die vorderste Aussparung des Probenwagens gesetzt und die Deposition mit Hilfe der LabView-Software überwacht (siehe 2.10). Der ankommende Clusterstrom wird dabei über die Zeit integriert, bis der gewünschte Bedeckungsgrad erreicht ist. Die positive Ladung der Cluster fließt nach Auftreffen auf der Oberfläche ab. Durch Anlegen einer positiven Potentialdifferenz an der Probe kann die kinetische Energie der ankommenden Teilchen beeinflusst werden. Dies dient zudem zur Messung der kinetischen Energie, um sicherzustellen, dass Cluster im *soft-landing*-Regime auf der Oberfläche deponiert werden.



---

## 2.9 Bedeckungsgrad

---

Zur Beschreibung und Charakterisierung von Clustern auf Oberflächen ist der Bedeckungsgrad eine wichtige Kenngröße. Das Verhalten der Probenoberfläche lässt sich damit in Relation zu der Anzahl an deponierten Clustern setzen. Mit einem vorgegebenen Bedeckungsgrad kann zudem die notwendige Sputterdauer  $t_D$  für einen bestimmten Clusterstrom  $I$  abgeschätzt werden. Unterschieden werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Bezugspunkte des Bedeckungsgrads. Zum einen wird dieser als *Clusterbedeckung* angegeben, bei dem die Anzahl an Clustern auf der Oberfläche berücksichtigt wird. Zum anderen kann der Bedeckungsgrad auch als *Atombedeckung* ausgedrückt werden, bei der alle abgeschiedenen Atome berücksichtigt werden. Das Verhältnis der beiden wird demnach durch die Clustergröße  $N$  bestimmt, d.h.  $N = \frac{\text{Atombedeckung}}{\text{Clusterbedeckung}}$ . In beiden Fällen werden folgende Bezugspunkte für eine Monolage der Oberfläche angenommen:

- $1,5 \cdot 10^{15} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$  für Pt(111) [56]
- $3,9 \cdot 10^{15} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$  für HOPG [57]

Im Gegensatz zu Pt(111) und HOPG ist die genaue Oberflächenanordnung der  $\text{TiO}_2$ -Proben nicht bekannt. Wie in Kapitel 2.7.3 beschrieben kann von einer zumindest teilweise polykristallinen Anatas-Oberfläche ausgegangen werden. Für diese Oberflächen wird daher der Bedeckungsgrad an Clustern pro Quadratzentimeter angegeben, ohne dabei Bezug auf die Oberflächenatome des Substrats zu nehmen.

Mit Gleichung 2.16 lässt sich beispielsweise für Cluster mit  $N$  Atomen der Bedeckungsgrad einer Probe mit der Fläche  $A_{\text{Probe}}$  und der Elementarladung  $e$ , unter der Annahme eines Haftkoeffizienten von eins, berechnen.

$$\theta_{\text{Atom}} = \frac{I \cdot t_D \cdot N}{e \cdot A_{\text{Probe}}} \cdot \frac{1}{1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2} \quad (2.16)$$

Für beide Bedeckungsgrade wird davon ausgegangen, dass die Cluster einfach positiv geladen sind und planar auf der Oberfläche vorliegen. Letzteres ist vor allem für die in dieser Arbeit vorwiegend kleineren Cluster erfüllt und vereinfacht den Vergleich der verschiedenen Clustergrößen miteinander, da nicht bekannte Strukturen der Cluster damit nicht berücksichtigt werden müssen. Für typische Cluster-Bedeckungsgrade von  $\theta_{\text{Cluster}} = 1\%$  ( $N = 1$ ) und einem Clusterstrom im Bereich von 500 pA bis 2 nA für eine Oberfläche von  $A_{\text{Probe}} = 1 \text{ cm}^2$  sind nach Gleichung 2.16 Sputterzeiten zwischen 80 min und 20 min erforderlich.

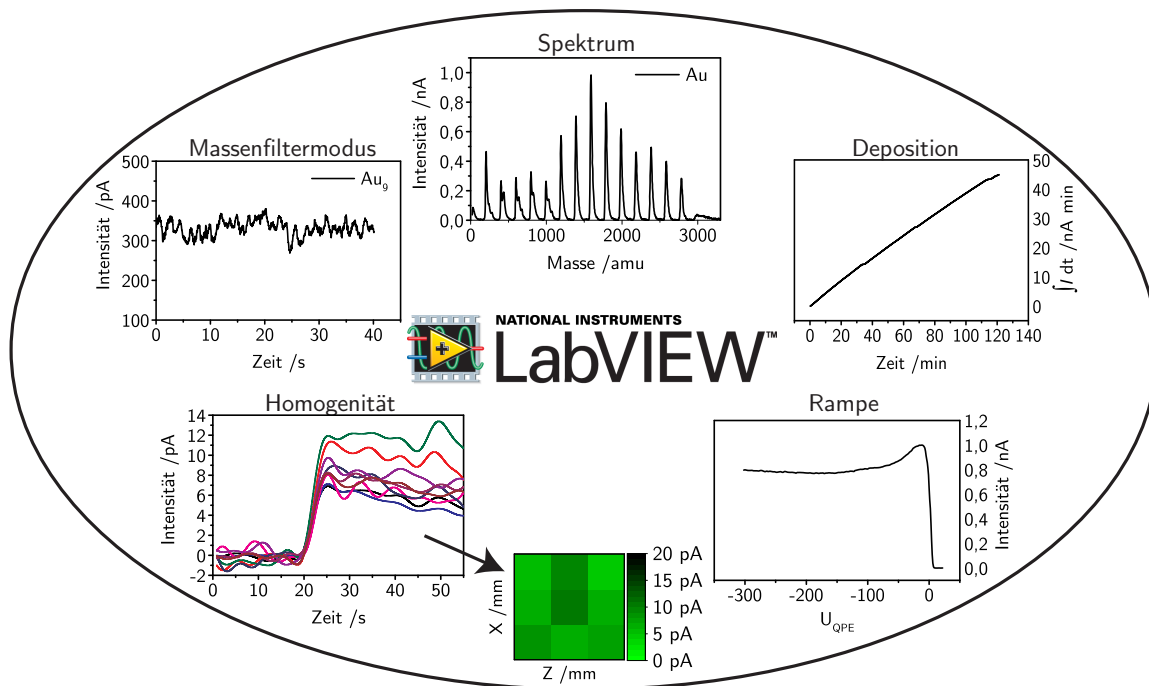
---

## 2.10 Steuerung der Clustersynthese

---

Das in Kapitel 2.2 beschriebene Molekularstrahlssystem wird mit Hilfe einer LabView-Software gesteuert. Mit diesem Programm ist es möglich, die Leistung des Sputterprozesses zu kontrol-

lieren, die Potentiale der elektrostatischen Bauteile zu variieren und die Massenselektion zu beeinflussen. In Abbildung 2.10 ist eine Übersicht der verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Software gezeigt. Die Software kann dabei in fünf Bereiche untergliedert werden:



**Abbildung 2.10:** Anwendungsmöglichkeiten der LabView-Software zur Steuerung der Apparatur, untergliedert in fünf Teilbereiche: Aufnahme von Massenspektren, Massenfiltermodus, Überwachung einer Deposition, Auslesen der  $3 \times 3$ -Messplattenanordnung zur Bestimmung der Homogenität und Aufnahme von Potentialverläufen für individuelle Bauteile.

- Im Bereich **Spektrum** wird die zu filternde Masse des Quadrupolmassenfilters variiert, wobei der Clusterstrom aufgezeichnet wird. Diese Methode gibt eine schnelle Übersicht über die derzeit vorhandenen Clustergrößen im Molekularstrahl. Für ein Massenspektrum lassen sich sowohl Start- und Endmasse sowie die Scangeschwindigkeit des Quadrupolmassenfilters vorgeben.
- Der **Massenfiltermodus** trägt für eine konstante Masse des Quadrupolmassenfilters den Clusterstrom gegen die Zeit auf. Dabei können die Potentiale an den elektrostatischen Bauteilen manuell variiert und deren Einfluss auf den Clusterstrom direkt bestimmt werden.
- Für eine **Deposition** von Clustern auf Oberflächen wird ein dritter Modus verwendet. Hier wird der auf der Probe ankommende Clusterstrom über die Zeit integriert und der daraus resultierende Bedeckungsgrad berechnet. Zudem gibt dieser Programmabschnitt sowohl die verstrichene als auch die noch benötigte Zeit für eine gewünschte Zielbedeckung an.
- Zur Untersuchung einer mit Clustern deponierten Oberfläche ist deren **Homogenität** sehr entscheidend. Mit diesem Programmabschnitt lässt sich der auftreffende Clusterstrom an

---

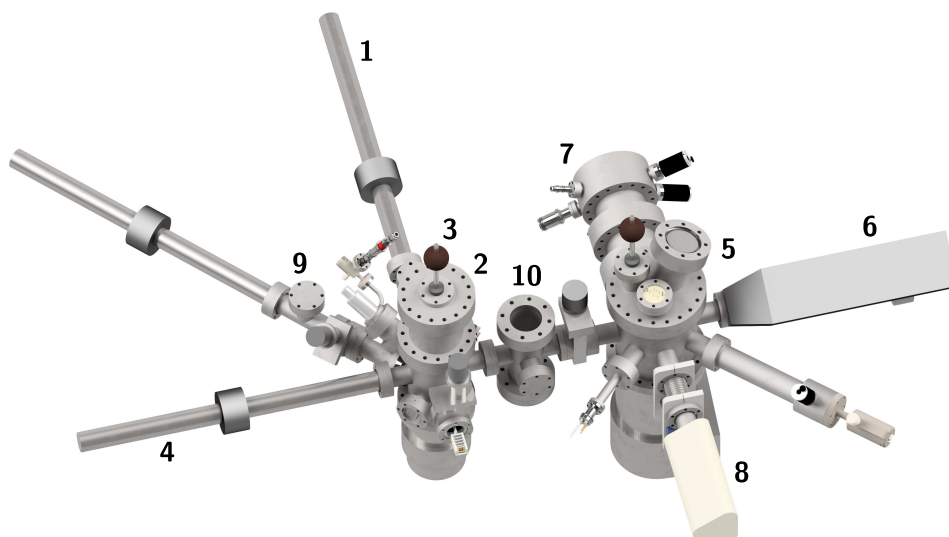
neun Messplatten gleichzeitig auslesen und gegen die Zeit auftragen. Die Messplattenanordnung ist in Kapitel 2.6 genauer beschrieben. Die Homogenität des auftreffenden Molekularstrahls kann anschließend durch Variation der Potentiale an verschiedenen elektrostatischen Bauteilen angepasst werden.

- Im Abschnitt **Rampe** wird bei einer konstanten Masse des Quadrupolmassenfilters das Potential eines elektrostatischen Bauteils variiert und dabei die Clusterintensität überwacht. Es ist damit möglich, den Einfluss einzelner Bauteile auf die Clustertransmission zu untersuchen und deren optimale Werte zu bestimmen.



### 3 Analysemethoden

Zur Untersuchung und Charakterisierung der hergestellten Oberflächen dient der zweite Teil der Vakuumanlage. Dieser besteht aus drei weiteren Ultrahochvakuumkammern, welche in Abbildung 3.1 dargestellt sind. Nach einer Deposition von Clustern auf einer Probenoberfläche



**Abbildung 3.1:** Vakuumsystem zur Aufreinigung und Analyse der Oberflächen, bestehend aus: Transferarm mit Probenwagen (1), Präparationskammer (2), mechanischer Greifarm (3), Transferarm in Analysenkammer (4), Analysenkammer (5), kühl- und heizbarer Probenarm (6), LEED- und AES-Optik (7), Quadrupolmassenspektrometer (8), Schleuse für Proben (9) und Anschluss für mobile Vakuumkammer (10).

wird der Transferarm (1) inklusive dem Probenwagen zurück in die Präparationskammer (2) gefahren, um dort die Probe mithilfe eines mechanischen Greifarms (3) aufzunehmen und in den Transferarm (4) zu setzen. So kann die Probe in der Analysenkammer (5) auf einen kühl- und beheizbaren Probenarm (6) übergeben werden. Hier kann die Probenoberfläche mittels einer kombinierten LEED- und AES-Optik (7) weiter untersucht werden. Weiterhin ist ein Quadrupolmassenspektrometer *Prisma 80*, *QMS 200* (8) der Firma *Pfeiffer Vacuum* an der Kammer angebracht, mit dem die Partialdrücke innerhalb der Kammer bestimmt werden können. Dadurch ist es möglich, mit Hilfe der Temperatur programmierten Desorption bzw. Reaktion (TPD, TPR) die Bindungsenergie von Gasen auf der Oberfläche zu bestimmen bzw. deren katalytisches Potential zu untersuchen. Der Basisdruck der Analysenkammer von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar wird durch eine  $700 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  *Leybold TW700* Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe erzeugt. Dieser Teil des Vakuumsystems erlaubt es zudem, die Proben über eine Schleuse (9) ein- bzw. auszuschleusen oder in eine mobile Vakuumkammer zu transferieren. Die mobile Transferkammer wird dabei an Flansch (10) angeschlossen und besitzt einen Basisdruck von etwa  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar, welcher über eine Ionengetterpumpe erzeugt wird. Mithilfe dieser Kammer gelingt es, bis zu acht Proben zu lagern und zu weiteren Messeinrichtungen zu transportieren. So konnten bereits Proben mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) im Fachbereich

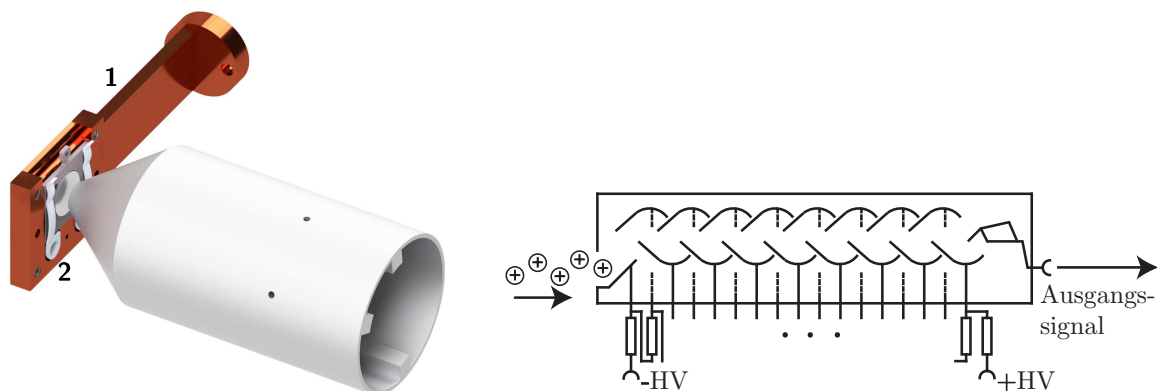
für Materialwissenschaften an der TU Darmstadt und bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY II) untersucht werden.

### 3.1 Temperatur programmierte Desorption und Reaktion

Mithilfe der Temperatur programmierten Desorption (TPD) lassen sich Bindungsenergien von Adsorbatmolekülen auf Oberflächen bestimmen. Hierbei wird der Partialdruck des Adsorbatmoleküls in Abhängigkeit der Probenoberflächentemperatur gemessen. Durch schrittweises Erhitzen der Oberfläche kommt es zu einem Punkt, bei dem die adsorbierten Moleküle von der Oberfläche desorbieren und der Partialdruck entsprechend rapide ansteigt. Die Verfolgung dieser Desorption gibt Aufschluss über die Kinetik der Oberflächenprozesse.<sup>[58]</sup> Durch geschickte Zugabe von verschiedenen Adsorbaten können mit dieser Methode auch Reaktionen untersucht werden. Aus diesem Grund ist die Methode der sogenannten Temperatur programmierten Reaktion (TPR) ein beliebtes Werkzeug zur Untersuchung von heterogen katalysierten Reaktionen. Wichtig sowohl für eine TPD als auch für eine TPR, ist die Zugabe von Adsorbaten bei wesentlich geringeren Oberflächentemperaturen als der Desorptions- und Reaktionstemperatur.

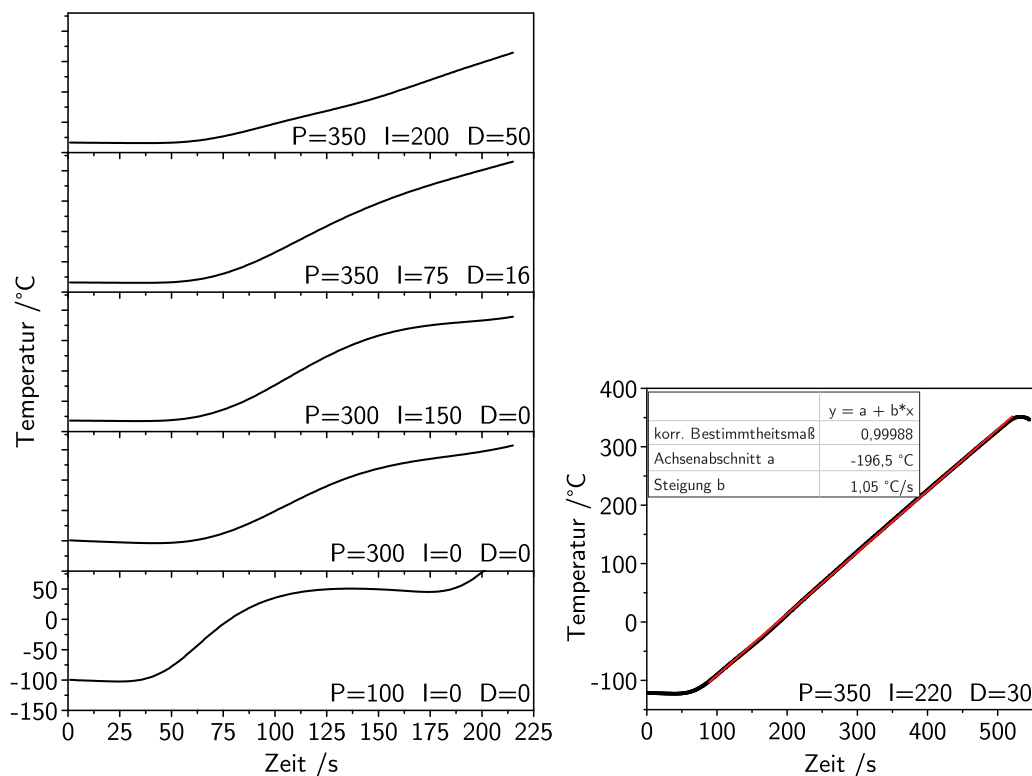
#### 3.1.1 Aufbau

Der apparative Aufbau der TPD/TPR besteht hauptsächlich aus einem kühl- und heizbaren Probenarm und einem Massenspektrometer, welches zur Bestimmung der Partialdrücke der desorbierenden Gase unmittelbar vor der Probenoberfläche positioniert wird. Abbildung 3.2 (links) zeigt sowohl den Kupfer-Probenarm als auch die trichterförmige Öffnung des Quadrupolmassenspektrometers, um ausschließlich von der Probenoberfläche desorbierende Gase zu detektieren. Für die Bestimmung der Probenoberflächentemperatur ist ein Typ-K Thermoelement



**Abbildung 3.2:** Experimenteller Aufbau der Temperatur programmierten Desorption/Reaktion (links) mit einem Probenträger im Kupferprobenarm (1), angepresst durch die Halteklammer (2). Der trichterförmige Aufsatz des Quadrupolmassenspektrometers wird bis kurz vor die Probenoberfläche gefahren. Eintretende Gase werden ionisiert und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt (rechts).

innerhalb des Kupferprobenarm (1) und an einer Halteklammer (2) durch Punktschweißen befestigt. Die Temperatur wird über einen PID-Regler (Proportional–Integral–Differential-Regler) der Firma *Eurotherm* kontrolliert und über die Software *iTools* ausgelesen. Mit dieser Software lassen sich zudem die PID-Anteile festlegen und eine externe Spannungsquelle steuern, die den Heizstrom für ein hinter dem Kupferarm angebrachtes Heizelement aus pyrolytischem Bornitrid (Boralectric® heater) liefert. Damit lassen sich definierte Aufheizraten der Probe realisieren, welche für eine TPD/TPR notwendig sind. In Abbildung 3.3 (links) werden fünf verschiedene PID-Parametersätze mit den entsprechenden Temperaturkurven gezeigt. Die Temperatur wurde



**Abbildung 3.3:** Fünf PID Parametersätze zur Ansteuerung des Bornitrid-Heizers (links). Durch Anpassung der Parameter wird schrittweise ein linearer Verlauf erreicht. Für die TPD- und TPR-Untersuchungen verwendete Parameter mit entsprechender Temperaturrampe (rechts).

dabei im Kupferprobenarm ermittelt. Es ist ersichtlich, dass durch die geeignete Wahl der Parameter ein annähernd linearer Verlauf der Temperaturrampe erzielt werden kann. Für die TPD- und TPR-Untersuchungen in dieser Arbeit werden die PID-Parameter aus Abbildung 3.3 (rechts) verwendet. Mit diesen ist eine nahezu konstante Heizrate realisierbar.

Wird die Temperatur der Oberfläche so schrittweise erhöht, treten desorbierende Gase in das Quadrupolmassenspektrometer ein. Dieses ist mit einer besonders empfindlichen Ionenquelle mit zwei yttrierten Iridiumkathoden ausgestattet und besitzt damit eine Nachweisgrenze von  $1 \times 10^{-11}$  mbar. Die Gasteilchen werden in der Ionenquelle ionisiert und durch das Quadrupolfeld auf stabilen Bahnen in einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) gelenkt. Dieser verstärkt das Ionensignal durch Herausschlagen von Elektronen, welche kaskadenartig vervielfacht werden. Der schematische Aufbau wird in Abbildung 3.2 (rechts) für ankommende Kationen gezeigt und kann zur Detektion von Anionen entsprechend umgepolt werden. Das resultierende Aus-

---

gangssignal wird erneut verstärkt und mit der Messsoftware *Quadstar 422* ausgelesen. Unter Berücksichtigung der angelegten Hochspannung (HV) kann hieraus der Partialdruck berechnet werden.

---

### 3.1.2 Ablauf der Messung

---

Für einen Messdurchlauf wird der Kupferprobenarm auf eine Temperatur von 140 K abgekühlt und das Filament der Ionisierungseinheit des Quadrupolmassenspektrometers angeschaltet. Die Eduktgase werden über ein Feindosierventil aus einem Gasreservoir zudosiert, welches zuvor dreimal mit dem entsprechenden Gas gespült wurde. Nach Erreichen der Endtemperatur wird die Probe in den Arm transferiert und die Dosierung des Gases begonnen. Die Gasdosis wird dabei über den Druck in der Kammer geregelt und in Langmuir L ( $1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$ ) angegeben. Nachdem das erste Gas zudosiert wurde, wird das Gasreservoir erneut dreimal mit dem zweiten Eduktgas gespült und anschließend für die gewünschte Zeit in die Kammer eingeleitet. Durch Zuschalten einer weiteren Vorvakuumpumpe zum Gasreservoir wird im Anschluss das restliche Gas abgepumpt und so der Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  in der TPD-Kammer wiederhergestellt. Der Probenarm wird anschließend mittig vor der konischen Einlassöffnung des Quadrupols positioniert und letztere zusammen mit dem Quadrupolmassenspektrometer vorsichtig bis kurz vor die Probe gefahren.

Mit der Messsoftware *Quadstar 422* wird der im Sekundärelektronenvervielfacher verstärkte Ionenstrom der zu untersuchenden Massen gegen die Zeit aufgezeichnet, während über das Programm *iTools OPC Scope* die Oberflächentemperatur gegen die Zeit erfasst wird. Für eine Auftragung des Ionenstroms gegen die Temperatur werden die Zeitskalen gleichgesetzt und die Daten abgeglichen.

---

### 3.1.3 Bestimmung der Bindungsenergie

---

Für die Auswertung eines TPD/TPR-Spektrums muss zunächst die Entstehung eines Desorptionssignals beschrieben werden. Dabei kann von einem kinetischen Modell ausgegangen werden, bei dem die Desorptionsrate  $r_d$  in Verbindung mit dem Bedeckungsgrad  $\theta$  steht. Hierbei wird ein Potenzgesetz angenommen

$$r_d = -\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta^n. \quad (3.1)$$

Die Desorptionsordnung wird als  $n$  bezeichnet. Mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes wird die Desorptionskonstante  $k_d$  angegeben, wodurch sich nach Einsetzen in das kinetische Modell die Polanyi-Wigner-Gleichung<sup>[59]</sup>

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right), \quad (3.2)$$



mit dem Frequenzfaktor  $\nu_n$  und der Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{des}}$  ergibt. Durch Umformen der Änderung des Bedeckungsgrads mit der Zeit

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\theta}{dT} \quad (3.3)$$

und Einführen der Aufheizrate  $\beta$  kann Gleichung 3.2 folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{\nu_n \theta^n}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Zur Bestimmung der maximalen Desorption wird das Maximum von  $\frac{d\theta}{dT}$  bestimmt, sodass sich folgender Ausdruck ergibt

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_p} = \ln\left(\frac{\nu_n T_p n \theta_p^{n-1}}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT_p}\right), \quad (3.5)$$

wobei der Index p für das Desorptionsmaximum steht (engl.: peak). Für Desorptionsprozesse erster Ordnung ( $n = 1$ ) vereinfacht sich obiger Ausdruck zu

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_p} = \ln\left(\frac{\nu T_p}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT_p}\right). \quad (3.6)$$

Readhead<sup>[58]</sup> zeigte, dass es eine einfache Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{des}}$  und der Temperatur des Desorptionsmaximums  $T_p$  im Bereich von  $10^{13} \text{ K}^{-1} > \nu \cdot \beta^{-1} > 10^8 \text{ K}^{-1}$  gibt

$$\frac{E_{\text{des}}}{R \cdot T_p} = \ln\left(\frac{\nu T_p}{\beta}\right) - 3,64, \quad (3.7)$$

welche die Bestimmung von  $E_{\text{des}}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,5\%$  erlaubt.

---

### 3.1.4 Kalibrierung der Temperatur

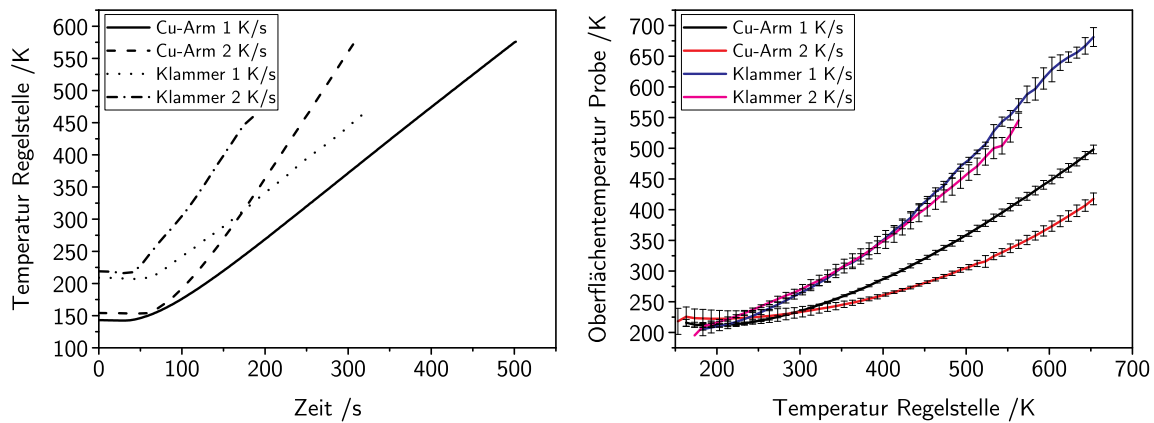
---

Eine Untersuchung von Probenoberflächen mittels Temperatur programmierter Desorption und Reaktion gibt Aufschluss über Bindungsenergien von Gasen auf Oberflächen bzw. über katalytische Aktivitäten. Dabei muss allerdings die Oberflächentemperatur bekannt sein. Technisch bedingt ist es in diesem Aufbau nicht möglich, ein Thermoelement durch Punktschweißen direkt auf der Oberfläche anzubringen. Die Probenoberfläche muss nämlich zur Deposition mit Clustern oder zur Reinigung mittels Argonsputtern in eine weitere Kammer transferiert werden. Aus diesem Grund wird die Temperatur während eines TPD/TPR-Durchlaufs entweder innerhalb des kühl- und heizbaren Kupferprobenhalters oder an der Anpressklammer der Probe (Abb. 3.2)

mittels Thermoelement gemessen.

Für Temperaturmessungen innerhalb des Kupferprobenarms wird bei einer konstanten Heizrampe eine im Vergleich zur Probenoberfläche zu hohe Temperatur gemessen, da sich das Thermoelement zwischen Bornitridheizer und Probe befindet. Temperaturmessungen an der Anpressklammer zeigen hingegen eine zu niedrige Temperatur im Vergleich zur Oberflächentemperatur, aufgrund des zusätzlichen Wärmedurchgangs durch die Klammer selbst. Es ist daher erforderlich, die gemessene Temperatur gegen die tatsächlich vorliegende Oberflächentemperatur zu kalibrieren. Die entsprechende Kalibrierkurve wurde erstellt, indem bei einer Testprobe durch Punktschweißen auf der Vorderseite ein Thermoelement angebracht wurde. Dadurch konnte die Temperatur im Kupferprobenarm bzw. an der Anpressklammer mit der Oberflächentemperatur bei unterschiedlichen Heizrampen verglichen werden.

In Abbildung 3.4 (links) wird die Temperatur der Regelstelle (Kupferprobenarm bzw. Anpressklammer) gegen die Zeit aufgezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Kurven für den Kupferprobenarm



**Abbildung 3.4:** Auftragung der Temperatur, gemessen im Kupferprobenarm bzw. an der Anpressklammer, gegen die Zeit für Heizraten von  $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (links). Verlauf der Probenoberflächentemperatur im Vergleich zur Temperatur der Regelstellen (rechts).

bei niedrigeren Temperaturen starten als bei der Anpressklammer. Dies resultiert aus dem schlechteren Wärmeübergang von gekühltem Kupferarm zur Klammer. Nach dem Beginn des Heizzyklus verlaufen die jeweiligen Kurven parallel, wodurch die PID-Parameter aus Kapitel 3.1.1 für beide Temperaturen verwendet werden können. In Abbildung 3.4 (rechts) ist die gemessene Probenoberflächentemperatur gegen die Temperatur der entsprechenden Regelstelle aufgetragen. Mit diesen Kalibrierkurven kann im späteren Verlauf eine Probe ohne aufgeschweißtes Thermoelement mittels TPD und TPR vermessen und die Oberflächentemperatur durch Abgleichen der Regelstelle ermittelt werden. Zudem kann dadurch auch die Oberflächentemperatur in Abhängigkeit der Zeit erhalten werden. Diese Kurven werden mit einem Polynom vierten Grades angenähert, um die effektive Heizrate  $\beta_{\text{eff}}$  bei den entsprechenden Desorptionssignalen zu bestimmen.

---

## 4 Theoretische Grundlagen

Zur Abscheidung massenselektierter Cluster auf Oberflächen ist es wichtig, die Depositionszeit möglichst gering zu halten, um damit Material einzusparen und Verunreinigungen der Oberfläche durch Fremdgase zu minimieren. Hierfür ist zum einen eine effiziente Clusterquelle nötig, welche primär die gewünschte Clustergröße produziert. Zum anderen müssen die geladenen Teilchen möglichst verlustfrei durch die Bauteile der Apparatur zur Abtrennung der neutralen Teilchen und zur Massenselektion geleitet werden. Elektrostatische Einzellinsen eignen sich dabei besonders für die Molekularstrahlformung und erlauben es, der Divergenz des Strahls entgegenzuwirken. Eine theoretische Beschreibung der Clustertrajektorien innerhalb des Strahlengangs hilft dabei, optimale Betriebsparameter zu bestimmen, die Geometrien der Bauteile zu verbessern und den Clusterstrom zu maximieren. Dies spart auf der einen Seite experimentelle Sputterzeit und damit Material, andererseits ergibt sich somit ein besseres Verständnis für die Auswirkungen der einzelnen Bauteile in Hinsicht auf Clusterintensität und -homogenität. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen einer solchen Berechnung der Ionentrajektorien mithilfe von SIMION 8.1 beschrieben.

---

### 4.1 Grundlagen zu SIMION

---

In der Simulationssoftware SIMION werden elektrostatische Felder modelliert, welche von ionenoptischen Bauteilen erzeugt werden. Dazu wird zuerst der Simulationsraum in Gitterpunkte unterteilt, an denen die Felder als Lösungen von Randwertproblemen bestimmt werden, um damit Teilchentrajektorien zu berechnen. Zur Lösung des elektrostatischen Potentials an den Gitterpunkten wird das Gaußsche-Gesetz

$$\nabla \cdot (\epsilon_r \mathbf{E}) = \rho / \epsilon_0 \quad (4.1)$$

mit der relativen Permittivität  $\epsilon_r$ , dem elektrischen Feldstärkevektor  $\mathbf{E}$ , der Raumladungsdichte  $\rho$  und der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  im Vakuum verwendet. Gleichung 4.1 kann vereinfacht werden, wenn kein Dielektrikum ( $\epsilon_r = 1$ ) berücksichtigt wird. Die resultierende Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \phi = -\rho / \epsilon_0, \quad (4.2)$$

bestimmt für jeden Gitterpunkt im Raum, außerhalb der Elektroden, das elektrostatische Potential  $\phi$  ( $\mathbf{E} = -\nabla \phi$ ). Für einen ladungsfreier Raum vereinfacht sich Gleichung 4.2 zur Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \phi = 0, \quad (4.3)$$

welche in den meisten Fällen von SIMION zur Lösung der elektrostatischen Felder verwendet wird. In einem 2D-Beispiel ist die Laplace-Gleichung in guter Näherung erfüllt, wenn das Potential eines Gitterpunkts  $V_0$  dem Mittelwert der Potentiale der umliegenden Gitterpunkte  $V_{1-4}$  entspricht. Dieses Superpositionsprinzip ist hier verdeutlicht:

$$\begin{array}{ccccc}
 & & V_4 & & \\
 & & & & \\
 V_1 & & V_0 & & V_3 \\
 & & & & \\
 & & V_2 & & 
 \end{array}
 \quad V_0 = 1/4(V_1 + V_2 + V_3 + V_4)$$

Im 3D-Fall werden entsprechend noch die Gitterpunkte über und unter  $V_0$  einbezogen. Randpunkte am Simulationsraum und solche, die an Elektrodenoberflächen liegen, werden gesondert behandelt. Für einen Gitterpunkt am oberen Rand gilt z.B.  $V_0 = 1/4(V_1 + V_2 + 2V_3)$ , für einen Punkt in der oberen linken Ecke gilt entsprechend  $V_0 = 1/2(V_2 + V_3)$ .

Zur Berechnung von Ionentrajektorien bzw. der Beschleunigung eines Teilchens im Raum wird die auf die Teilchen wirkende Kraft benötigt. Das zweite Newtonsche Gesetz  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ , wobei  $\mathbf{F}$  die wirkende Kraft,  $m$  die Masse des Teilchens und  $\mathbf{a}$  dessen Beschleunigung beschreibt, kann durch Gleichsetzen mit der elektrischen Kraft  $\mathbf{F} = -ze_0\mathbf{E}$  in

$$\mathbf{a} = -ze_0\mathbf{E}/m \quad (4.4)$$

umgeschrieben werden. Damit kann die Beschleunigung des Ions mit der Ladungszahl  $z$  und der Elementarladung  $e_0$  berechnet werden, vorausgesetzt die elektrische Feldstärke bzw. das dazugehörige elektrostatische Potential sind bekannt. Zur Lösung wird ein vierstufiges Runge-Kutta-Verfahren, welches ein numerisches Lösungsverfahren für Differentialgleichungen darstellt, verwendet.

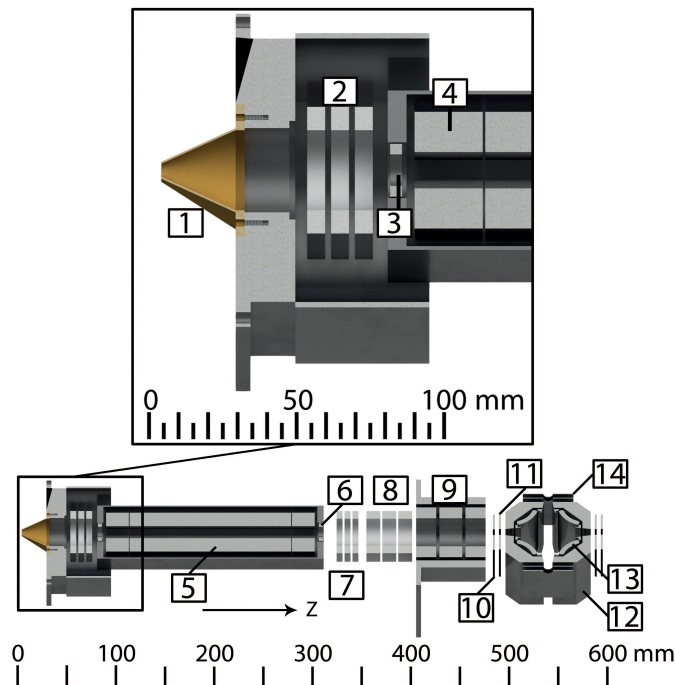
Werden mehrere Ionen gleichzeitig simuliert, kann zudem eine Ionen-Ionen-Wechselwirkung eingeführt werden. Der Betrag der Kraft zwischen einer Punktladung  $i$  und allen weiteren Punktladungen  $n$  basiert dabei auf einer Coulomb Wechselwirkung

$$|\mathbf{F}_e| = q_i \sum_n \frac{q_n}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}, \quad (4.5)$$

mit den Ionenladungen  $q_i$ ,  $q_n$  und den Abständen  $r_n$  zwischen den Ladungen.

## 4.2 Ablauf einer SIMION-Simulation

Für eine Simulation in SIMION mit den in Abschnitt 4.1 aufgeführten Methoden wird eine selbst erstellte Abbildung der Molekularstrahlapparatur verwendet, die dem experimentellen Aufbau entspricht. Hierfür wird ein Raster erstellt und mit Elektroden- bzw. Nichtelektrodenpunkten (Gitterpunkten (gp)) versehen. Erstere tragen ein elektrisches Potential, deren Werte als Startpunkt zur Lösung der numerischen Verfahren dienen. In Abbildung 4.1 ist die Elektrodengeometrie gezeigt, welche dem Strahlengang aus Abschnitt 2.2 nachempfunden ist. Dabei wurde ein Simulationsraum mit  $x = 150$  gp,  $y = 75$  gp und  $z = 595$  gp mit einer Spiegelebene bei  $y = 0$  erstellt. Ein Gitterpunkt entspricht hierbei einem Millimeter, was zu einer ausreichenden Simulationsgenauigkeit führt. Das elektrische Potential jedes Gitterpunkts innerhalb des Simulationsraums

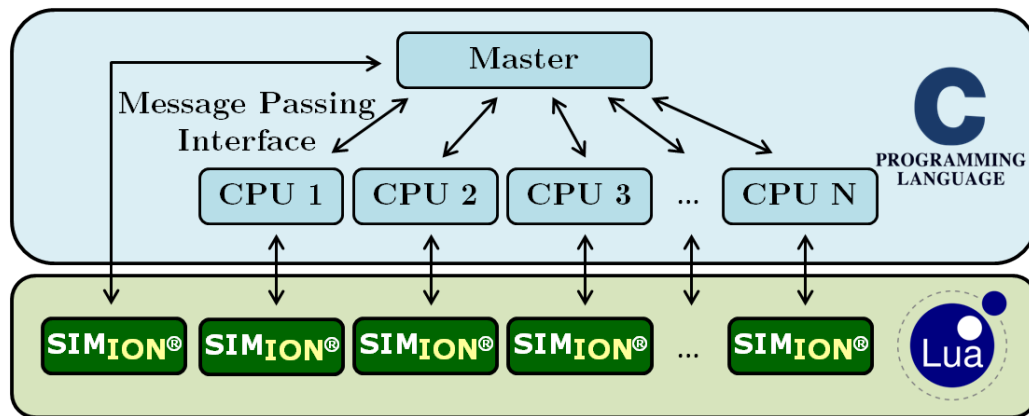


**Abbildung 4.1:** Aufbau des simulierten Strahlengangs mit einer Größe von  $x = 150$  gp,  $y = 75$  gp und  $z = 595$  gp. Skimmer (1), Einzelinse 1 (2), QP-Eingangslinse (3), Pre- und Postrods (4), QP-Hauptstäbe (5), QP Ausgangslinse (6), Einzelinse 2-4 (7, 8, 9), QID Eingangsplatte (10), QID Eingangslinse (11), QID Gehäuse (12), C1/S1 (13), QID Ausgangslinse (14).

wird mit dem Verfahren aus Abschnitt 4.1 angenähert, bis das Konvergenzkriterium von  $1 \cdot 10^{-7}$  V erfüllt ist.

Um einen Molekularstrahlfluss mit mehr als  $10^{10}$  Teilchen pro Sekunde und Quadratzentimeter zu simulieren, wird ein Monte-Carlo-Ansatz mit je 50 Teilchen pro Durchlauf gewählt. Für eine gute Abbildung des Strahls wird jeder Durchlauf 2.000 mal wiederholt und schließlich gemittelt. Damit besteht jeder einzelne Datenpunkt aus 100.000 berechneten Ionentrajektorien. Für einen Vergleich der Ionentransmission mit experimentellen Daten müssen die elektrostatischen Potentiale eines Bauteils variiert und jedes Mal neu berechnet werden. Eine Berechnung

jedes einzelnen Datenpunkts nacheinander würde zu lange dauern, als dass diese Methode sinnvoll zu verwenden wäre. Daher wurde eine Parallelisierung der Rechnung mittels Message Passing Interface eingeführt. Ein Schema der Parallelisierung ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Mittels



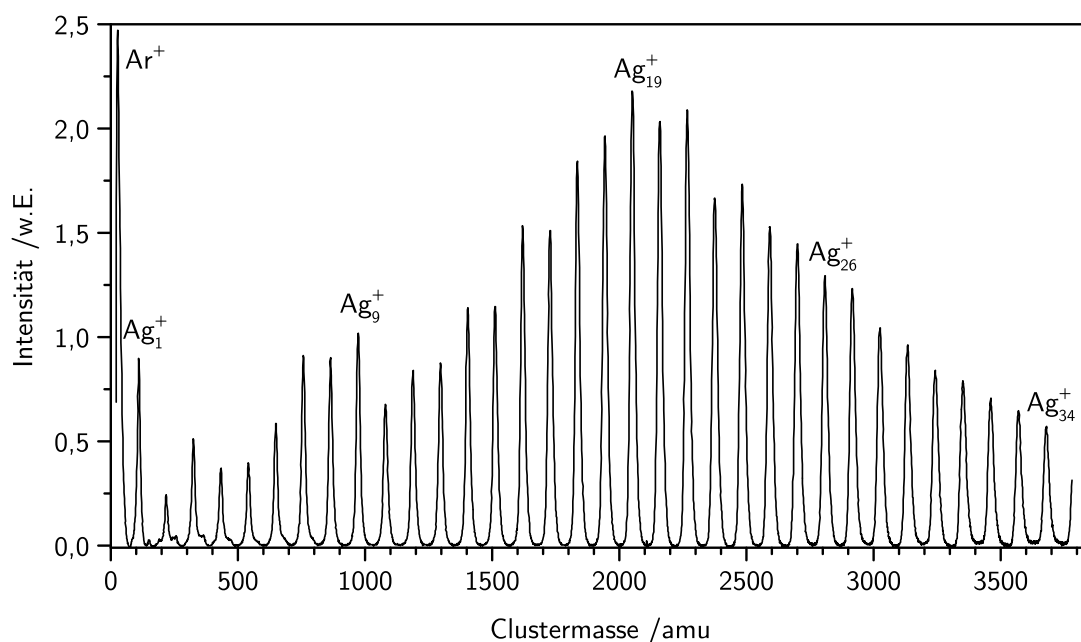
**Abbildung 4.2:** Darstellung der parallelisierten SIMION-Simulation. Mit dem Message Passing Interface werden beliebig viele SIMION-Prozesse parallel aufgerufen und die Ergebnisse zentral verwaltet.

übergeordneter Programmstruktur werden, von einem Master ausgehend, die zu berechnenden Punkte auf eine vorher festgelegte Anzahl an Recheneinheiten (engl.: central processing unit, CPU) aufgeteilt. Anschließend berechnen sowohl Master als auch alle adressierten CPUs durch Aufruf der SIMION-Software parallel die jeweiligen Punkte. Die Ergebnisse werden anschließend zentral vom Master erfasst und verarbeitet. Mithilfe der Parallelisierung ist es möglich, die Rechendauer von 20 Tagen für eine Elektrodenvariation mit 77 elektrostatischen Potentialen auf einer einzelnen CPU auf 6 Stunden mit 77 CPUs zu verkürzen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Clustern auf Oberflächen müssen zunächst verschiedene Teilprozesse für die Herstellung und Deposition aber auch für die spätere Analyse betrachtet werden. Diese werden in den nächsten Abschnitten dargestellt und diskutiert, angefangen bei einer theoretischen Beschreibung des Experiments zur Maximierung der Clustertransmission. Im Anschluss werden die Molekularstrahleigenschaften innerhalb der Depositionsapparatur untersucht und deponierte Cluster auf Oberflächen nachgewiesen. Durch Kalibrierung der Analysemethode mit einem bekannten Testsystem können im letzten Abschnitt eine Reihe massenselektierter Cluster auf unterschiedlichen Substraten deponiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht werden.

In Abbildung 5.1 wird als Beispiel ein Massenspektrum von kationischen Silberclustern der hier verwendeten Apparatur gezeigt. Dieses wurde mit den Betriebsparametern aus Tabelle 7.2 im Anhang an der Messposition unmittelbar hinter dem 19 mm Quadrupolmassenfilter bei 440 kHz aufgenommen. Dabei wurde die Auflösung des Quadrupolmassenfilters auf 6,55 Skalenteile



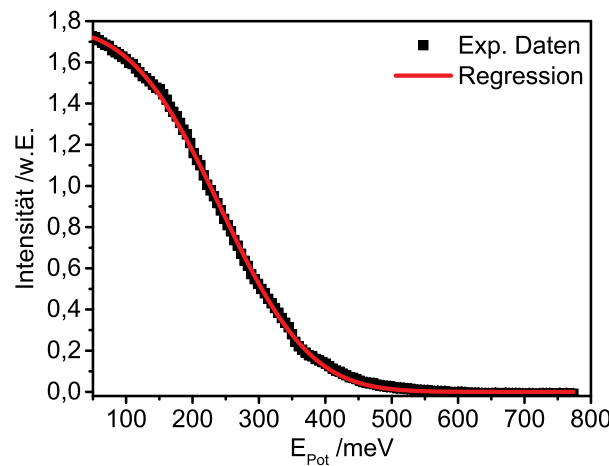
**Abbildung 5.1:** Übersichtsspektrum von  $\text{Ag}_N^+$ -Clustern, gemessen hinter der QuadrupolAusgangslinse mit einer erhöhten Auflösung des Quadrupolmassenfilters von 6,55 Skalenteilen.

erhöht, um auch Cluster mit einer Masse bis zu 3800 amu basisliniengetrennt darzustellen. Für eine massenselektierte Deposition von Clustern wird zur Maximierung der Transmission die Auflösung des Quadrupolmassenfilters auf etwa 3,6 Skalenteile abgesenkt.

## 5.1 Elektrostatische Simulationen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrostatischen Simulationen, berechnet mit SIMION, dargestellt. Der Ablauf der Simulation ist bereits in Kapitel 4.2 beschrieben und wird für die hier gezeigten Berechnungen verwendet. Ein Einfluss der Gasdynamik ist im Vergleich zur Elektrostatik in guter Näherung vernachlässigbar und wird in dieser Art von Simulation nicht berücksichtigt.

Zusätzlich zu einer möglichst detailgetreuen Geometrie müssen auch die Startparameter der Ionen mit denen im Experiment übereinstimmen. Zur experimentellen Ermittlung der kinetischen Energie der Teilchen wird ein elektrostatischer Spiegel mit drei parallelen Nickelnetzen anstelle der Einzellinse 1 eingesetzt. Durch Anlegen eines elektrostatischen Potentials  $E_{\text{pot}}$  an das mittlere Netz mit geerdeten äußeren Netzen können Teilchen mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} < E_{\text{pot}}$  den Spiegel nicht passieren. In Abbildung 5.2 ist die Clusterintensität von  $\text{Pt}_2^+$ -Clustern in willkürlichen Einheiten gegen das Potential des mittleren Netzes aufgetragen. Der Strom wurde an



**Abbildung 5.2:** Bestimmung der kinetischen Energie von  $\text{Pt}_2^+$ . Die Clusterintensität in willkürlichen Einheiten ist gegen die potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  des elektrostatischen Spiegels in meV aufgetragen. Zur Bestimmung der Streuung und mittleren kinetischen Energie wurde eine komplementäre Fehlerfunktion angenähert.

einer Messplatte unmittelbar hinter dem Quadrupolstabsystem gemessen. Alle weiteren Bauteile wurde für diese Messung nicht mit einem Potential versehen. Mit einer komplementären Fehlerfunktion (Gleichung 2.8) kann die Kurve angenähert werden, wodurch eine mittlere kinetische Energie  $\mu = 242 \text{ meV}$  mit einer Streuung  $\sigma = 105 \text{ meV}$  erhalten wird. Diese Werte dienen als Startparameter für SIMION zur Berechnung der Ionentrajektorien. Erzeugt werden die Ionen gleichverteilt auf einem Kreis mit 2 mm Radius bei  $z = 1 \text{ mm}$ . In  $x$ - und  $y$ -Richtung ist der Ursprung der Ionen zentriert und entspricht damit der Blendenöffnung des Aggregationsrohrs im Experiment. Die Ionen in der Simulation liegen als individuelle Punktladungen vor, die keine direkte Wechselwirkungen miteinander zeigen. Um diese jedoch zu berücksichtigen, kann in SIMION eine Repulsionskraft eingeführt werden, welche zur Auffächerung des Molekularstrahls führt. Es zeigte sich, dass der exakte Wert dieser Repulsionskraft in einem weiten Bereich keinen wesentlichen Einfluss auf den Kurvenverlauf, sondern lediglich auf die Transmission der Ionen



hat. In den hier durchgeführten Simulationen wurde eine Coulomb-Repulsion mit einem Wert von  $2 \cdot 10^{-12}$  C gewählt, welche auf die Ionen aufgeteilt wird. Dieser Wert wurde gewählt, um eine Repulsionskraft zu berücksichtigen, dabei jedoch genügend Teilchen für eine statistische Auswertung an der Probenposition detektieren zu können. Eine Erhöhung des Werts führt zu einem identischen qualitativen Kurvenverlauf bei erheblich kleinerer Transmission. Durch eine entsprechende Erhöhung der Mittlungen und Normierung der Kurven kann demnach das Ergebnis mit einem erhöhten Rechenaufwand reproduziert werden.

Eine Übersicht aller Startparameter ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Für die Simulationen werden

**Tabelle 5.1:** Anfangsparameter der SIMION-Simulation.

Parameter	Wert
Ausbreitungsrichtung (x, y, z)	0, 0, 1 mm
Radius des Kreises der Verteilung	2 mm
Masse	435 amu
Mittlere kinetische Energie in z-Richtung (Gaußverteilung)	242 meV
Standardabweichung der kinetischen Energie	105 meV
Coulomb Abstoßung	$2 \cdot 10^{-12}$ C
Teilchenanzahl	50
Wiederholungen	2000

wie im Experiment 15 individuell ansteuerbare Bauteile zur Molekularstrahlformung und Selektion verwendet, die mit einem elektrostatischen Potential versehen werden können. Diese Bauteile sind zusammen mit den angelegten elektrischen Potentialen in Tabelle 5.2 angegeben. Die Werte

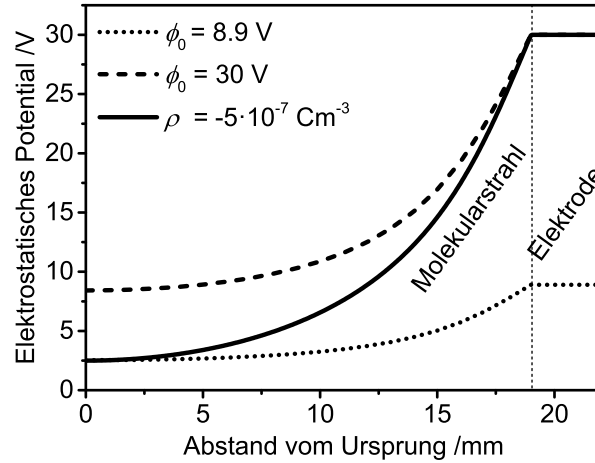
**Tabelle 5.2:** Komponenten der Simulation mit ihren entsprechenden elektrostatischen Potentialen. Angeordnet in Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls.

Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Skimmer	2,6	QP Ausgangslinse	-174,5	QID Eingangslinse	-140
Linse 1	-1,3	Linse 2	9	QID C1S1	-319
QP Eingangslinse	-26	Linse 3	-70	QID Gehäuse	-319
QP pre-/postrods	-32	Linse 4	-23	QID Ausgangslinse	-319
QP Bias	-36	QID Eingangsplatte	-315	QID Ausgangsplatte	-2132

entsprechen dabei den optimierten experimentellen Einstellungen und werden ebenfalls für die Berechnung der Ionentrajektorien in SIMION verwendet.

Experimentelle Transmissionsuntersuchungen von  $\text{Pt}_2^+$ -Clustern haben gezeigt, dass bei schrittweisem Anheben des Potentials der Einzellinse 1 Clusterkationen bis zu 30 V die Linse passieren. Im Gegensatz dazu ergeben die Berechnungen in SIMION, dass Ionen mit einer mittleren kinetischen Energie von 242 meV Einzellinse 1 nur bis zu einem Elektrodenpotential von 8,9 V passieren können. Um die experimentellen Daten zu reproduzieren, müssen auch die negativen Teilchen berücksichtigt werden, die ebenfalls von der Magnetronsputterquelle produziert werden.

Vornehmlich sind dies anionische Cluster oder Elektronen, welche durch Ionisation des Argons entstehen. Dieser negativ geladene Hintergrund schirmt das elektrostatische Potential von den positiv geladenen Clustern ab. In Abbildung 5.3 ist das elektrostatische Potential der Einzellinse 1 mit einem Innenradius von 19 mm in der  $x$ - $y$ -Ebene in Abhängigkeit des Abstands zum Ursprung für die Potentiale 30 V und 8,9 V dargestellt. Dabei verschiebt sich das Potential bei  $r = 0$  von



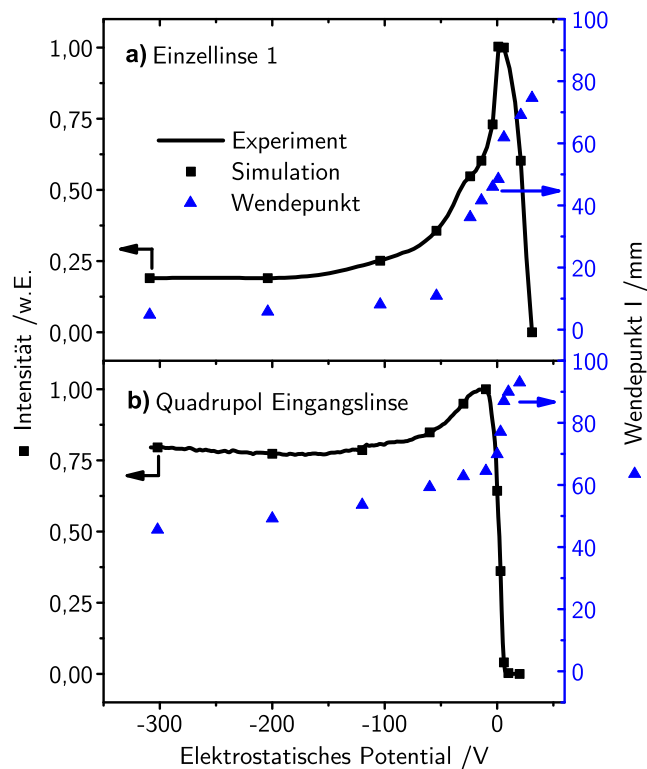
**Abbildung 5.3:** Elektrostatisches Potential von Einzellinse 1 in Abhängigkeit des Abstands zum Ursprung der Linse. Die obere Kurve zeigt den erwarteten Verlauf, die mittlere Kurve zeigt die gedämpfte Kurve, berechnet mit *Finite Element Method Magnetics*. Der untere Graph zeigt den Potentialverlauf berechnet in SIMION entsprechend der Übereinstimmung der gedämpften Kurve im Ursprung.

$\phi = 8,9$  V auf  $\phi = 2,5$  V, wenn das Potential an Einzellinse 1 von  $\phi_0 = 30$  V auf  $\phi_0 = 8,9$  V abgesenkt wird. Zur Berücksichtigung der Abschirmung wird mittels *Finite Element Method Magnetics* (FEMM) <sup>[60]</sup> eine Ladungsdichte  $\rho$  bestimmt, welche dieser Dämpfung des Potentials entspricht. Dabei wurde eine Ladungsdichte von  $\rho = -5 \cdot 10^{-7} \text{ C} \cdot \text{m}^{-3}$  gefunden, die einen angemessenen Wert für geladene Molekularstrahlen darstellt. Zur Verringerung von Rechenzeit wird anstelle des geladenen Hintergrunds die Ladung der Ionen angepasst, was zum gleichen Resultat führt. Dazu wird eine Sigmoidalfunktion eingeführt

$$Q_{\text{ion}}/e_0 = 1/(1 + e^{(I-z)/\text{mm}}), \quad (5.1)$$

um die Ladung der Ionen  $Q_{\text{ion}}$  von 0 bis  $e_0$  in Abhängigkeit der  $z$ -Position zu erhöhen. Der Wendepunkt  $I$  der Funktion stellt den Punkt dar, in dem ein Ion die Ladung  $Q_{\text{ion}} = e_0/2$  besitzt. Nach Untersuchungen der in Flugrichtung ersten elektrostatischen Bauteile stellt sich heraus, dass der Wendepunkt eine Funktion der angelegten elektrostatischen Potentiale dieser Bauteile ist. Für die hinteren Bauteile ab dem Quadrupolmassenfilter ist der Wendepunkt weitgehend unabhängig von deren angelegten elektrostatischen Potentialen.

Die Abhängigkeit des Wendepunkts vom elektrostatischen Potential von Einzellinse 1 und der Quadrupoleingangslinse wird in Abbildung 5.4 dargestellt. Hierbei wurde die normierte Clusterintensität von  $\text{Pt}_2^+$ -Clustern gegen das elektrostatische Potential der beiden Bauteile, mit sonst konstanten Werten aus Tabelle 7.2, aufgetragen. Der Verlauf der experimentellen Transmission wird reproduziert, indem 11 Datenpunkte ausgewählt und angepasste Wendepunkte berechnet

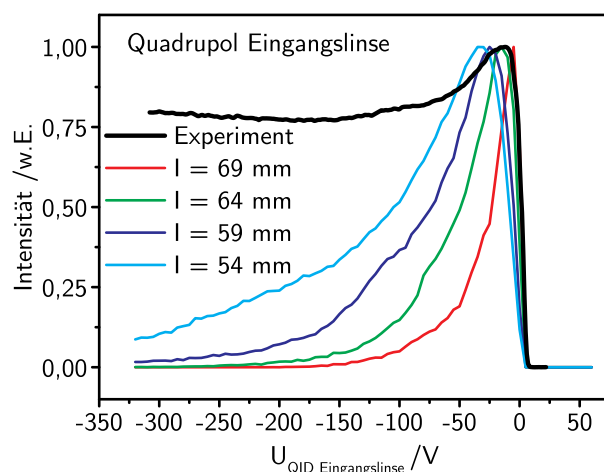


**Abbildung 5.4:** Normierte  $\text{Pt}_2^+$  Clusterintensität aufgetragen gegen das elektrostatische Potential der Einzellinse 1 (a) und der Quadrupoleingangslinse (b). Zum Abgleichen der Transmission wurden 11 berechnete Datenpunkte (schwarz) mit einem angepassten Wendepunkt (blau) gewählt.

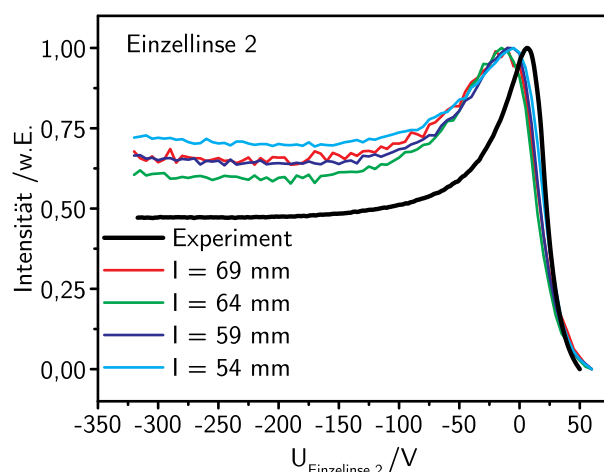
werden. Eine Auftragung der Wendepunkte gegen das angelegte Potential zeigt eine Verschiebung der Sigmoidalfunktion zu größeren  $z$ -Werten bei Erhöhung des Potentials. Demnach wird die Ladungsdichte früher im Molekularstrahl verringert, wenn starke negative Potentiale an den Bauteilen angelegt und damit die Elektronen frühzeitig aus dem Strahl entfernt werden. Ebenfalls ersichtlich aus der Auftragung wird die starke Abhängigkeit des Wendepunkts von den Elektrodenpotentialen. Zum Vergleich wird in Abbildung 5.5 die Clustertransmission gegen das Potential an der Quadrupoleingangslinse für vier feste Wendepunkte dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass mit festen Wendepunkten der Verlauf der experimentellen Daten nicht reproduziert werden kann. Für die weiteren Bauteile kann der Wendepunkt als unabhängig von dem angelegten Potential betrachtet werden. Abbildung 5.6 zeigt die normierte Clustertransmission in Abhängigkeit des elektrostatischen Potentials von Einzellinse 2 bei festen Wendepunkten. Im Gegensatz zu Abbildung 5.5 kann der experimentelle Transmissionsverlauf, ohne Anpassung des Wendepunkts, qualitativ wiedergegeben werden. Für alle weiteren Ionentrajektorienrechnungen wird daher ein fester Wendepunkt von  $l = 59 \text{ mm}$  verwendet. In Abbildung 5.7 sind die Transmissionen für vier weitere Bauteile gezeigt. Sowohl für die Einzellinsen 3 und 4, als auch für die Quadrupoleingangsplatte entsprechen die berechneten Transmissionsverläufe den im Rahmen der Genauigkeit den experimentellen Daten. Die Haupt- und ECKelektroden C1/S1 des QID weichen stärker von den experimentellen Daten ab, entsprechen allerdings immer noch qualitativ dem experimentellen Verlauf.

Durch die besonderen Geometrien der Haupt- und ECKelektroden ist der Quadrupolbender



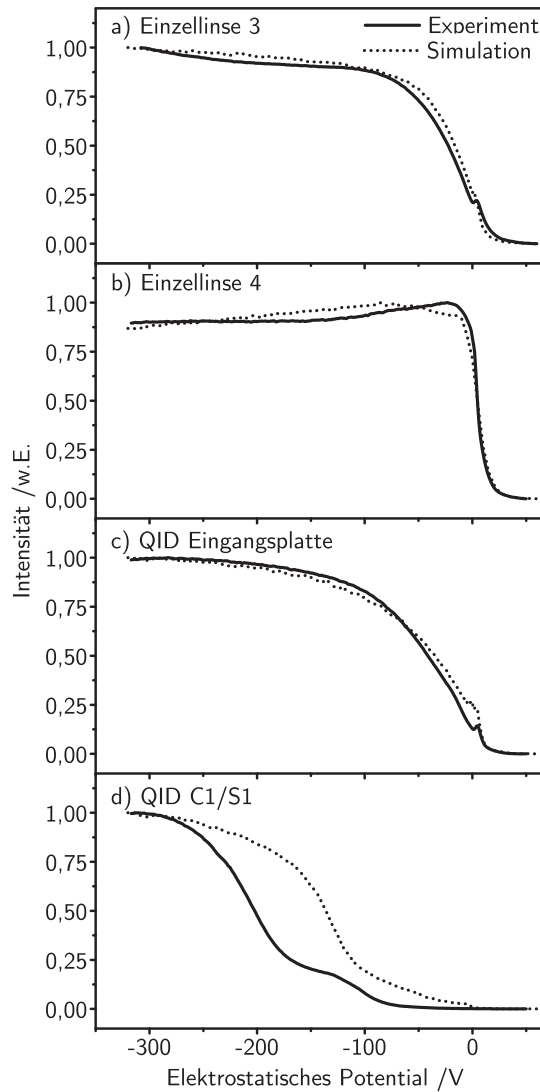
**Abbildung 5.5:** Normierte  $\text{Pt}_2^+$  Clusterintensität berechnet in SIMION in Abhängigkeit des elektrostatischen Potentials der Quadrupoleingangslinse für vier feste Wendepunkte. Die experimentellen Daten können hiermit nicht wiedergegeben werden.



**Abbildung 5.6:** Normierte  $\text{Pt}_2^+$  Clusterintensität in Abhängigkeit des elektrostatischen Potentials von Einzellinse 2 mit vier festen Wendepunkten. Die experimentellen Daten können qualitativ wiedergegeben werden.

besonders schwierig zu modellieren. Zudem verfügt er nicht, wie alle anderen elektrostatischen Bauteile, über eine Achsensymmetrie in Flugrichtung der Ionen. Dies macht es besonders schwer, die genaue experimentelle Anordnung in das Modell zu übertragen. Kleine Abweichungen der Geometrie können den Unterschied der berechneten und experimentellen Transmission bereits erklären. Weiterhin stehen die modellierten Eingangs- und Ausgangsplatten des QID rechtwinklig zueinander und das Gehäuse senkrecht zum Molekularstrahl. Im Experiment ist der QID auf einer verschiebbaren Platte montiert, wodurch der Winkel zwischen QID und Molekularstrahl variabel und eventuell nicht exakt rechtwinklig ist.

Zusammenfassend kann trotzdem festgestellt werden, dass mit dem hier dargestellten SIMION Modell das experimentelle System zufriedenstellend abgebildet wird und der qualitative Kurvenverlauf reproduziert werden kann. Es ist nun möglich, dieses System um weitere elektrostatische Bauteile zu erweitern oder bestehende Komponenten in ihrer Geometrie zu variieren und den



**Abbildung 5.7:** Mit SIMION berechnete und experimentelle Clustertransmission von  $\text{Pt}_2^+$  in Abhängigkeit des elektrostatischen Potentials von a) Einzellinse 3, b) Einzellinse 4, c) QID Eingangsplatte und d) QID C1/S1 mit einem festen Wendepunkt  $I = 59 \text{ mm}$ .

Einfluss auf die Clustertransmission zu verfolgen. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse wurden bereits im *Journal Review of Scientific Instruments* publiziert. <sup>[61]</sup>

## 5.2 Einfluss von Lochblende und Skimmer auf die kinetische Energie der Cluster

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, kann die kinetische Energie der Cluster aus der Magnetronsputterquelle mit einem elektrostatischen Spiegel experimentell bestimmt werden. Aber nicht nur die reine Expansion, resultierend aus dem Druckunterschied im Aggregationsrohr zur Quellenkammer, hat einen Einfluss auf die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen. Auch die elektrostatischen Felder der Komponenten im Strahlengang können die kinetische Energie beeinflussen, vor allem wenn das entsprechende Bauteil nicht achsensymmetrisch aufgebaut ist.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des elektrostatischen Potentials der Lochblende im Aggregationsrohr und des Skimmers auf die Expansionsgeschwindigkeit untersucht werden. Dazu sind in Tabelle 5.3 die verwendeten experimentellen Parameter aufgezeigt. Alle Werte der Gasflüsse werden in Prozent des jeweiligen Massendurchflussreglers angegeben. Zur Umrechnung in Standardkubikzentimeter pro Minute dient Tabelle 7.1 im Anhang. In Abbildung 5.8 ist ein Vergleich

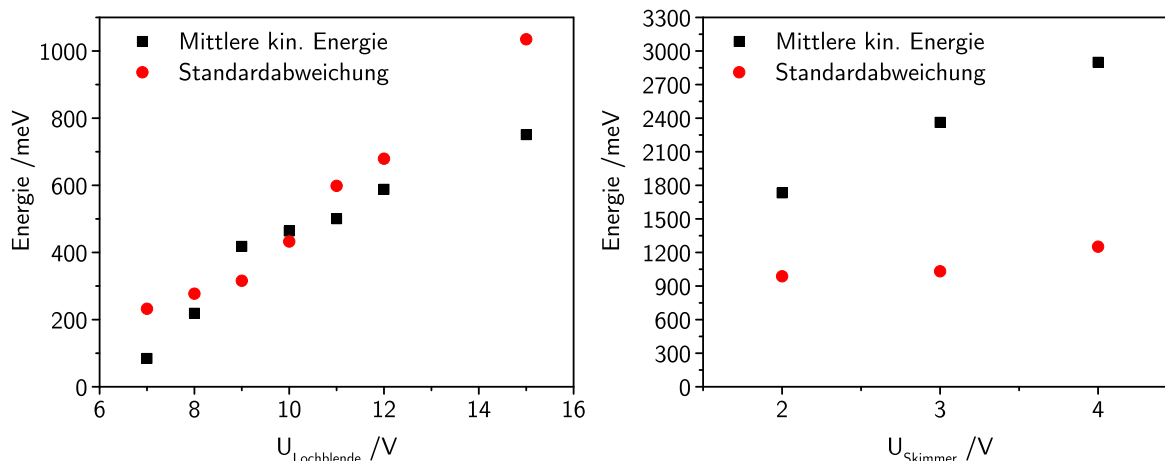
**Tabelle 5.3:** Experimentelle Parameter zur Ermittlung der kinetischen Energie von  $\text{Pt}_2^+$  in Abhängigkeit des Potentials an Lochblende und Skimmer.

Komponente	Wert	Komponente	Wert	Komponente	Wert
Argon	7,4 %	Aggregationslänge	4,3 cm	QP pre-/postrods	-30 V
Helium	20,5 %	Skimmer	1,7 V	QP Bias	-70 V
Leistung Sputterquelle	13 W	QP Eingangslinse	0 V	QP Ausgangslinse	0 V

der Expansionsgeschwindigkeiten für das Lochblendenpotential (links) und das Skimmerpotential (rechts) aufgezeigt.

Für eine Erhöhung der Spannung an der Lochblende ist ein linearer Zuwachs der mittleren kinetischen Energie zu verzeichnen. Auch die Standardabweichung nimmt stetig mit der angelegten Spannung zu. Dieser Trend ist ebenfalls für den Skimmer zu beobachten, wobei hier der relative Zuwachs der kinetischen Energie geringer ausfällt. Eine Verdopplung des Potentials führt nicht wie im Fall der Lochblende zu einer Verdreifachung der mittleren kinetischen Energie. Die zwei untersuchten Bauteile nehmen eine besondere Stellung im Strahlengang ein. Sie sind die ersten beiden Komponenten, die der Molekularstrahl durchläuft und die auf eine Potentialdifferenz gesetzt werden können. Aufgrund des Druckunterschieds zwischen Aggregationsrohr und Quellenkammer können die Cluster die Potentialhürde der Ausgangslinse überwinden und werden nach der Expansion damit zusätzlich beschleunigt. Dadurch, dass die Lochblende nicht durch ein zusätzliches Netz oder eine weitere Lochplatte nach außen hin abgeschirmt ist, fällt das Potential nur langsam ab und beschleunigt so die positiv geladenen Ionen.

Für den weiteren Verlauf des Experiments ist der Geschwindigkeitszuwachs der Ionen vorteilhaft, da der Anteil der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung zunehmend kleiner wird und die Cluster mit größerer Transmission deponiert werden können. Hier ist allerdings darauf zu achten, dass bei einer Deposition die Einschlagsenergie weiterhin im *soft-landing* Regime ist, um andere Effekte auszuschließen (siehe Kapitel 2.3.2). Ein weiteres Problem von



**Abbildung 5.8:** Mittlere kinetische Energie von  $\text{Pt}_2^+$  in Abhängigkeit des Potentials der Lochblende (links) und des Skimmers (rechts).

höheren Potentialen an der Lochplatte ist, dass weniger Kationen die Energiebarriere überwinden können und damit die Zahl der Clusterkationen im Molekularstrahl sinkt. Die gegenläufigen Effekte aus erhöhter Transmission durch den Geschwindigkeitszuwachs und geringerer Ausbeute durch das hohe Potential führen zu einem Transmissionsmaximum für ein bestimmtes elektrostatisches Potential an der Lochblende.

Der Einfluss des Skimmerpotentials auf die mittlere kinetische Energie fällt im Vergleich zur Lochblende geringer aus. Hier werden die austretenden Felder unmittelbar hinter dem Skimmer durch das erste geerdete Netz des Spiegels abgeschirmt. Eine Beschleunigung der Teilchen findet daher hauptsächlich innerhalb des konischen Strahlabschälers statt und ist damit begrenzt. Während die mittlere kinetische Energie durch Erhöhen der Skimmerpotentials zunimmt, fällt die Änderung der Standardabweichung deutlich geringer aus. Durch Erhöhung des elektrostatischen Potentials am Skimmer passieren diesen weniger Ionen, wodurch die Transmission sinkt. Aus diesem Grund konnten oberhalb von  $U_{\text{Skimmer}} = 4 \text{ V}$  keine Ionen detektiert werden.

Durch geschicktes Anpassen der kinetischen Energie mithilfe des elektrostatischen Potentials an der Lochblende und Skimmer kann ein positiver Einfluss auf die Transmission der Cluster genommen werden. Damit sind Steigerungen um etwa eine Größenordnung erreichbar, im Vergleich zu den geerdeten Bauteilen. Alle weiteren Bauteile müssen jedoch auf die erhöhte kinetische Energie der Teilchen angepasst werden. Besonders im Quadrupolmassenfilter ist es wichtig das zusätzliche Achsenpotential zu erhöhen, damit die Ionen genügend Perioden der Wechselspannung für eine Filterung erfahren.

### 5.3 Strahlprofile

In den folgenden Kapiteln werden die katalytischen Eigenschaften von Clustern auf Oberflächen untersucht. Dafür ist es besonders wichtig, eine gleichmäßige örtliche Verteilung von Clustern

auf der Probe zu erzielen, um sowohl Effekte aufgrund von unterschiedlichen Clusterdichten als auch das Zusammenlagern von Clustern zu größeren Inseln zu verhindern.

Eine Möglichkeit dies zu erreichen, zeigt Beniya et al., indem die Oberfläche mit dem Molekularstrahl abgerastert wird.<sup>[62]</sup> Dabei wird mithilfe eines Dreieckspotentials der inhomogene Molekularstrahl über Ablenkplatten in  $x$ - und  $y$ -Richtung verschoben und so über die Probenoberfläche gerastert.

Für diese Arbeit wird ein anderer Ansatz gewählt, bei dem der Molekularstrahl möglichst homogen die Probenoberfläche treffen soll. Mithilfe des im Kapitel 2.6 beschriebenen Probenwagens können Clusterströme mit neun Messplatten aufgezeichnet und daraus ein Strahlprofil abgeleitet werden. Dabei wird der Clusterstrom unmittelbar vor einer Deposition gemessen und für den weiteren Verlauf als konstant angenommen.<sup>[63]</sup> Zur Überprüfung dieses neuen Messverfahrens werden die deponierten Clusterproben aus dem Vakuumsystem ausgeschleust und in Zusammenarbeit mit M.Sc. Florian Neuberger mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie am Institut für Materialwissenschaft untersucht. Der dabei verwendete Röntgenstrahl mit einem Durchmesser von 2 mm wird durch Verschieben der Probe über die Oberfläche gerastert. Wird die Signalhöhe der Photoelektronenlinien proportional zur Signalfäche angenommen, kann zur Bestimmung des Bedeckungsgrads das Verhältnis der Signalintensitäten von  $\text{Ag}_3^+$ -Clustern ( $\text{Ag}3d$ ) zu HOPG ( $\text{C}1s$ ) verwendet werden.

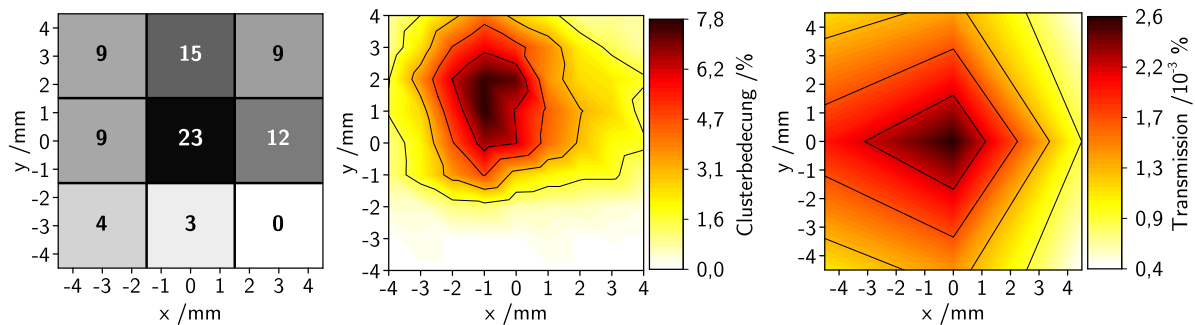
In Abbildung 5.9 ist ein Beispiel für eine Deposition von  $\text{Ag}_3^+$ -Clustern auf HOPG mit den Parametern aus Tabelle 5.4 gezeigt. Der Clusterstrom auf der  $1,44 \text{ cm}^2$  großen Probenoberfläche betrug 320 pA über 200 Minuten und hat damit einen rechnerischen mittleren Bedeckungsgrad von  $1,67 \cdot 10^{13} \text{ Cluster} \cdot \text{cm}^{-2}$  (1,39 % Atombedeckung). Abbildung 5.9 zeigt auf der linken Seite die

**Tabelle 5.4:** Experimentelle Parameter der Deposition von  $\text{Ag}_3^+$  auf HOPG zur Bestimmung der Homogenität.

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Argon	15 /%	QP pre-/postrods	-37	QID Eingangsplatte	-319
Helium	2 /%	QP Bias	-57,2	QID Eingangslinse	-259
Sputterleistung	15,3 /W	QP Ausgangslinse	-553	QID C1S1	-319
Aggr.-Länge	6,25 /cm	Linse 2	-126	QID Gehäuse	-319
Skimmer	1,1 /V	Linse 3	-3	QID Ausgangslinse	-259
Linse 1	0 /V	Linse 4	-72	QID Ausgangsplatte	-319
QP Eingangslinse	0 /V				

Verteilung der Clusterströme, die mit den neun Messplatten des Probenwagens gemessen wurden. In der Mitte ist die Homogenität der deponierten Probe mittels XPS Messungen an 81 Messpunkten dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Messplatten nur ein grobes Abbild der Verteilung auf der Probenoberfläche wiedergeben. Dies ist jedoch vollkommen ausreichend, um qualitative Aussagen über die Homogenität zu machen. In diesem Beispiel treffen ein Großteil der Cluster im mittleren und oberen Bereich der Probe auf, was durch die XPS Messungen bestätigt wird. Werden die Ströme der einzelnen Messplatten in Beziehung zur Messplatte mit dem größten





**Abbildung 5.9:** Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung der Homogenität. Links die  $3 \times 3$  Messplattenanordnung mit den jeweiligen Clusterströmen in pA. In der Mitte eine XPS-Untersuchung der HOPG Oberfläche an 81 Messpunkten. Rechts eine mit SIMION berechnete Homogenität für die gleichen apparativen Parameter.

Clusterstrom gesetzt, so kann ein Homogenitätsfaktor berechnet werden, der beispielsweise für die linke obere Messplatte  $9/23 \approx 0,4$  entspricht. Der mittlere Homogenitätsfaktor über alle neun Messplatten ist damit 0,52. Dieser Faktor macht eine Aussage über die Homogenität der Probe und zeigt, dass sich über den größten Teil der Probe hinweg der Clusterstrom um den Faktor zwei unterscheidet.

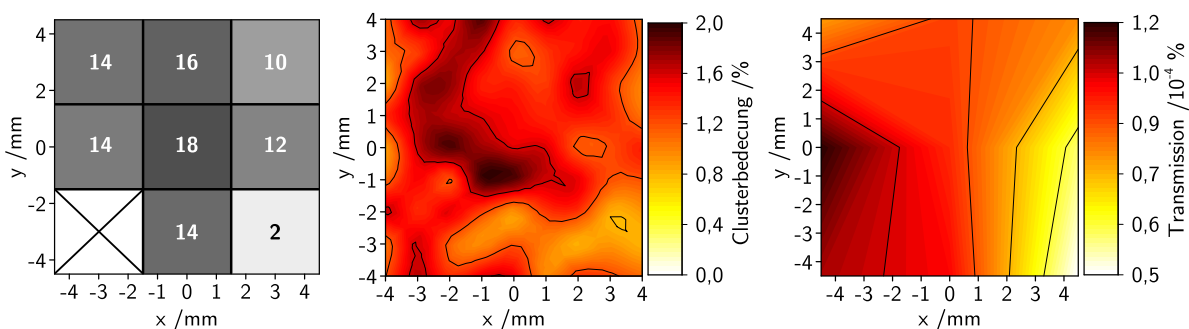
Durch Modifikation des in Kapitel 5.1 beschriebenen Simulationsmodells können zudem Rechnungen der Strahlprofile angestellt werden. Dazu muss der Ort der auf der Oberfläche auftreffenden Teilchen bekannt sein. Als Ansatz wurde wie im Experiment eine Anordnung aus  $3 \times 3$  Messplatten mit je 2,5 mm Kantenlänge gewählt. Für jede dieser Messplatten wird nun die auftreffende Teilchenzahl gesondert betrachtet. Wie auch im Experiment ist durch die Verkleinerung der Messplatte von  $100 \text{ mm}^2$  auf neunmal  $6,25 \text{ mm}^2$  die auftreffende Teilchenanzahl erheblich gesunken. Für eine bessere statistische Auswertung wird folglich die Teilchenanzahl in der Simulation verdoppelt. Abbildung 5.9 (rechts) zeigt eine Berechnung der Homogenität mittels SIMION. Dabei wurden die gleichen Parameter wie im Experiment verwendet. Auch hier ist ersichtlich, dass die Oberfläche nicht homogen bedeckt wird, wobei das Maximum im Vergleich zu der XPS-Messung, leicht verschoben ist.

Durch Anpassung der elektrostatischen Potentiale der verschiedenen Bauteile kann die Homogenität der Probe beeinflusst werden. Komponenten im hinteren Teil des Strahlengangs haben dabei einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Homogenität, als die vorderen Komponenten. In Abbildung 5.10 ist eine weitere mit  $\text{Ag}_3^+$ -Clustern präparierte HOPG-Probe dargestellt, welche über 180 Minuten deponiert wurde. Die Parameter zur Aufnahme der Probe sind in Tabelle 5.5 angegeben und wurden dahingehend optimiert, dass der Clusterstrom möglichst homogen über die neun Messplatten verteilt ist. Eine Verbesserung der Homogenität führt dabei zu einem Absinken des Clusterstroms auf der Probe. Hier wurde vor der optimierten Homogenität ein Clusterstrom von 700 pA auf einer Probenoberfläche von  $1,44 \text{ cm}^2$  gemessen, welcher durch Anpassen der Parameter auf 500 pA abgefallen ist. In Abbildung 5.10 wird erneut links der Clusterstrom der neun Messplatten vor der Deposition und zum Vergleich mittig eine XPS Messung an 81 Messpunkten der optimierten Homogenität gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass der Messkanal

**Tabelle 5.5:** Experimentelle Parameter zur Deposition von  $\text{Ag}_3^+$  auf HOPG für eine homogene Clusterverteilung.

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Argon	15,9 %	QP pre-/postrods	-123	QID Eingangsplatte	-249
Helium	0 %	QP Bias	-153,5	QID Eingangslinse	-249
Sputterleistung	18 W	QP Ausgangslinse	-532	QID C1S1	-319
Aggr.-Länge	6,25 cm	Linse 2	-133	QID Ausgangslinse	-249
Linse 1	0 V	Linse 4	-309	QID Ausgangsplatte	-2543
QP Eingangslinse	6 V				

links unten bei dieser Messung durch einen technischen Defekt im Verstärker ausgefallen ist. Die



**Abbildung 5.10:** Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung der Homogenität mit optimierten apparativen Parametern. Links die 3 × 3 Messplattenanordnung mit den jeweiligen Clusterströmen in pA (Kanal links unten defekt). In der Mitte eine XPS-Untersuchung der HOPG Oberfläche mit 81 Messpunkten. Rechts eine mit SIMION berechnete Homogenität für die gleichen apparativen Parameter.

Anpassung der Parameter bewirkt eine homogenere Probe im Vergleich zu Abbildung 5.9. Dabei war vor allem das stärker negative Potential an der Ausgangslinse des QID ausschlaggebend. Zudem wurde der Abstand des Probenwagens zur Ausgangslinse des QID von 2 cm auf 4,5 cm vergrößert, was zusätzlich einen positiven Effekt auf die homogene Verteilung der Cluster hat. Erneut ist zu beobachten, dass die Homogenität des Clusterstroms, gemessen an den Messplatten, die XPS-Ergebnisse gut abbildet. Auch der mittlere Homogenitätsfaktor steigt deutlich im Vergleich zur nicht homogenen Probe auf 0,69 (unter Vernachlässigung von Kanal sieben, links unten). Lediglich Kanal neun (rechts unten) repräsentiert nicht die Intensitätsverteilung, welche mittels XPS bestimmt wurde. In diesem Bereich hat sich der Clusterstrom über die Deposition womöglich verändert, was bei dem kleinen Ausgangsstrom von 2 pA starke Auswirkungen hat. Auch die Berechnung der Homogenität mittels SIMION in Abbildung 5.10 (rechts) zeigt ein homogenes Bild, im Vergleich zu Abbildung 5.9, sodass die XPS-Daten auch mit der Simulation reproduziert werden können.

Mit dem Vergleich dieser beiden Proben kann gezeigt werden, dass die örtliche Clusterverteilung auf der Oberfläche mit Hilfe der experimentellen Parameter angepasst werden kann. Zudem ist ersichtlich, dass der Depositionswagen mit den neun Messplatten das Ergebnis der XPS-Messungen qualitativ wiedergibt und damit für weitere Proben auf aufwändige XPS-Untersuchungen ver-

zichtet werden kann.

Auch mithilfe der SIMION-Simulation lässt sich ein erster Trend für die Homogenität einer Oberfläche vorhersagen. Für diese Untersuchungen wurden Berechnungen für verschiedene Bauteile im Strahlengang mit einer Variation der entsprechenden elektrostatischen Potentiale durchgeführt. Die Startparameter der Simulation sind in Tabelle 5.6 und 5.7 angegeben. Zur

**Tabelle 5.6:** Anfangsparameter der SIMION-Simulation.

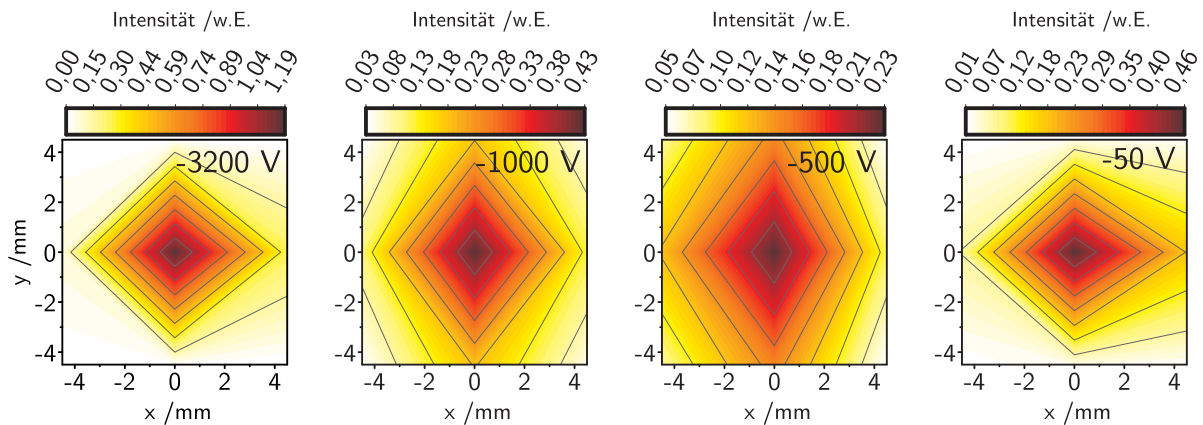
Parameter	Wert
Ausbreitungsrichtung (x, y, z)	0, 0, 1 mm
Radius des Kreises der Verteilung	2 mm
Masse	435 amu
Mittlere kinetische Energie in z-Richtung (Gaußverteilung)	242 meV
Standardabweichung der kinetischen Energie	105 meV
Coulomb Abstoßung	$2 \cdot 10^{-12} \text{ C}$
Teilchenanzahl	100
Wiederholungen	2000

**Tabelle 5.7:** Potentiale der einzelnen Bauteile für eine SIMION-Simulation zur Untersuchung der Homogenität.

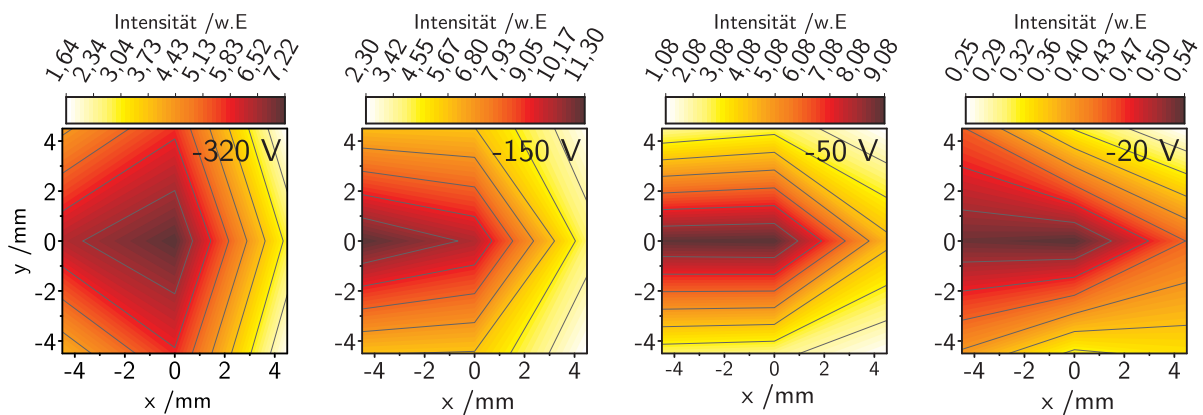
Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Skimmer	2,6	QP Ausgangsl.	-175	QID Eingangslinse	-140
Linse 1	-1,3	Linse 2	9	QID C1/S1	-319
QP Eingangslinse	-26	Linse 3	-70	QID Gehäuse	-319
QP pre-/postrods	-32	Linse 4	-23	QID Ausgangslinse	-319
QP Bias	-36	QID Eingangspl.	-319	QID Ausgangsplatte	-2132

Berechnung der Strahlprofile werden die elektrostatischen Bauteile berücksichtigt, die sich im hinteren Teil der Apparatur befinden und damit den vermeintlich größten Einfluss auf die Homogenität der Probe haben. Zur Veranschaulichung der Änderung der Homogenität werden je vier Darstellungen mit zunehmendem Potential an dem entsprechenden Bauteil gezeigt.

In Abbildung 5.11 wird der Verlauf der QID Ausgangsplatte von -3200 V bis -50 V gezeigt. Eine deutliche Verbesserung der Homogenität ist für Potentiale zwischen -1000 V und -500 V zu erkennen. Allerdings ist die Transmission in diesem Bereich um den Faktor drei bis fünf mal kleiner als im Vergleich zu dem stärker negativen elektrostatischen Potential von -3200 V. Durch Veränderung des elektrostatischen Potentials der QID Ausgangslinse von -320 V bis 20 V (Abbildung 5.12) ist keine deutliche Verbesserung der Homogenität zu erreichen. Hier sind stärker negative Potentiale für eine erhöhte Transmission entscheidender als der Zugewinn an Homogenität.

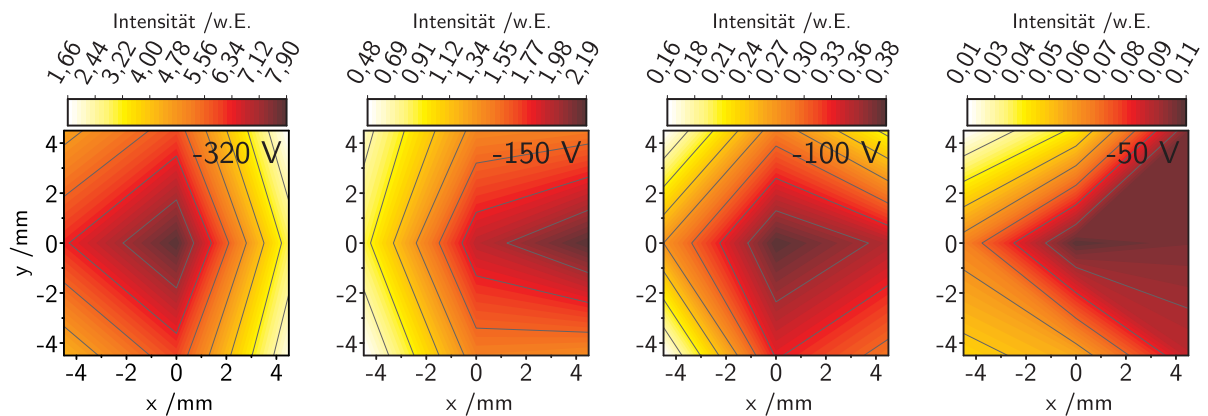


**Abbildung 5.11:** Veränderung der Homogenität durch Anpassung des elektrostatischen Potentials der Bender Ausgangsplatte.



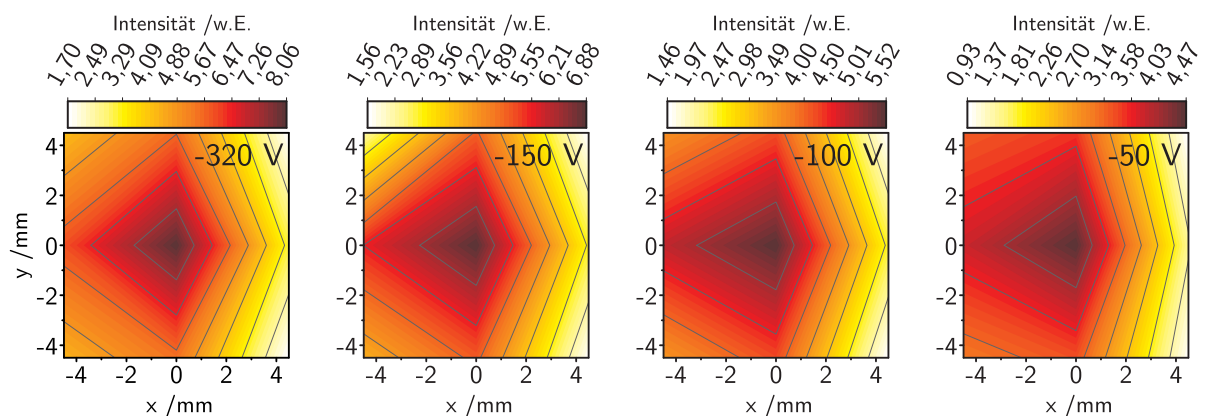
**Abbildung 5.12:** Veränderung der Homogenität durch Anpassung des elektrostatischen Potentials der Bender Ausgangslinse.

Einen wesentlich größeren Einfluss haben hingegen die Elektroden des Benders C1/S1 auf die Homogenität, was in Abbildung 5.13 veranschaulicht wird. Durch Erhöhen des Potentials von -320 V auf -100 V wird eine weitgehend homogene Probe erzeugt. Allerdings ist auch hier zu beachten, dass die Transmission um den Faktor 14 zurückgeht. Weiterhin wird deutlich, dass bei Erhöhung des Potentials von -320 V bis -150 V der Ort der größten Intensität von links nach rechts verschoben wird. Der Effekt kann durch die Geometrie des QID verdeutlicht werden. Mit einer geringeren negativen Potentialdifferenz an den Haupt- und ECKelektroden werden die geladenen Cluster nicht mehr so stark umgelenkt und fliegen in einem größeren Winkel durch den QID und treffen weiter rechts auf der Probenoberfläche auf. Wird das Potential stark genug erhöht, so ist der Ablenkwinkel groß genug, sodass die Ionen nicht mehr direkt die Ausgangsöffnung erreichen und auf das zweite Elektrodenpaar zufliegen. Kurz vor dem Erreichen der Elektroden werden sie sehr viel stärker abgelenkt und treffen dadurch weiter links auf die Oberfläche auf als zuvor. Eine weitere Erhöhung des Potentials führt anschließend wieder zu einer Verschiebung des Maximums nach rechts. Für Komponenten vor dem Quadrupolbender wirkt sich die Potentialänderung nur unwesentlich auf die Homogenität der Probe aus. Beispielhaft ist in Abbildung 5.14 die Potentialänderung für Einzellinse 4 von -320 V bis 20 V dargestellt. Für Werte zwischen -320 V und -50 V sind weder Änderungen in der Intensität noch in der Homogenität



**Abbildung 5.13:** Veränderung der Homogenität durch Anpassung des elektrostatischen Potentials der Bender Haupt- und Ekelektroden C1/S1.

zu verzeichnen. Erst bei weiterer Erhöhung des Potentials auf 20 V ist ein starker Rückgang der Intensität zu verzeichnen, wobei sich der Ort der maximalen Intensität nur unmerklich nach rechts verschiebt. Zusammenfassend lässt sich durch die hier aufgezeigten Simulationen



**Abbildung 5.14:** Veränderung der Homogenität durch Anpassung des elektrostatischen Potentials der Einzellinse 4.

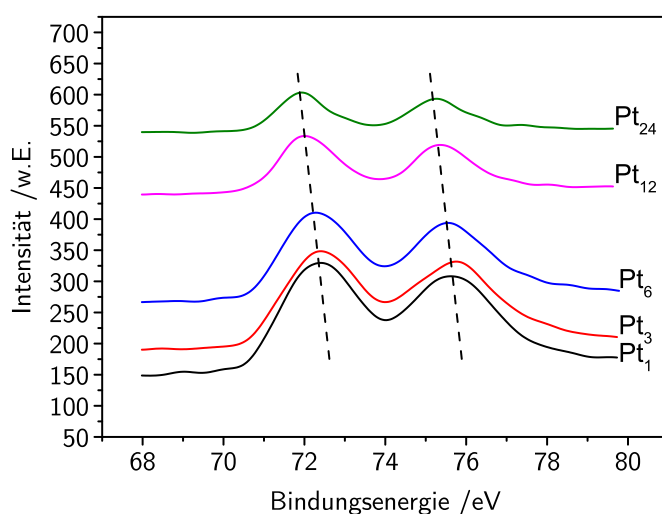
sagen, dass die Homogenität mit unterschiedlichen Molekularstrahlkomponenten angepasst werden kann. Dabei haben die elektrostatischen Bauteile im hinteren Teil des Strahlengangs wesentlich stärkeren Einfluss auf die Homogenität, wie die Bauteile vor dem QID. Weiterhin ist durch eine Verbesserung der Homogenität oft auch ein starker Rückgang der Transmission zu verzeichnen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass für die Simulationen nur jeweils eine Komponente geändert wurde. Für eine vollständige Optimierung muss nach Verbesserung der Homogenität jedes weitere Bauteil erneut auf eine veränderte maximale Transmission überprüft werden.

## 5.4 Nachweis von Clustern auf Oberflächen

Zur Untersuchung der Eigenschaften von Clustern auf Oberflächen, muss zuerst sichergestellt werden, dass diese intakt auf der Oberfläche vorliegen. Wie im Kapitel 2.3.2 beschrieben, ist

dafür eine bestimmte Einschlagsenergie der Cluster nötig, damit diese intakt, aber trotzdem nicht zu mobil auf der Oberfläche vorliegen. Gerade bei Untersuchungsmethoden wie der Temperatur programmierten Desorption ist es entscheidend, dass eine Temperaturerhöhung der Probenoberfläche nicht zu einer Zusammenlagerung der Cluster führt. Ansonsten führt eine Wiederholung des Messzyklus zu einem anderen, nicht reproduzierbaren Ergebnis.

Daher ist der Nachweis von intakten Clustern ein erster Schritt zur Überprüfung des erfolgreichen Depositionsprozesses. Hierfür eignen sich unterschiedliche abbildende Analysemethoden wie Rastertunnelmikroskopie (RTM), Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscopy, AFM) oder Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie kann zur Überprüfung von intakten Clusterdepositionen verwendet werden, indem Bindungsenergien der Elektronen im Cluster herangezogen werden. Gezeigt wird dies am Beispiel von  $\text{Pt}_N^+$ -Clustern in Abbildung 5.15. Dabei wurden Clustergrößen mit  $N = 1, 3, 6, 12$  und  $24$  Atomen auf HOPG



**Abbildung 5.15:** XPS Untersuchung von  $\text{Pt}_N^+$ -Clustern auf HOPG mit  $N = 1, 3, 6, 12$  und  $24$ . Darstellung der Verschiebung der  $\text{Pt}4f$ -Bindungsenergien für die unterschiedlichen Clustergrößen.

mit einem Bedeckungsgrad zwischen 0,11 % bis 0,13 % Atombedeckung abgeschieden und in Kooperation mit Dr. Joachim Klett und Dr. Stephan Krähling mittels XPS untersucht.<sup>[64]</sup> Die apparativen Parameter sind in den Tabellen 7.4 bis 7.8 im Anhang angegeben, wobei die Cluster mit einer Einschlagsenergie von unter 1 eV/Atom deponiert wurden. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung der  $\text{Pt}4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von 73,04 eV für  $\text{Pt}_1$  zu 71,95 eV für  $\text{Pt}_{24}$ . Damit nähert sich die Bindungsenergie für große Cluster immer mehr der  $\text{Pt}4f_{7/2}$ -Bindungsenergie im Festkörper von 71,2 eV.<sup>[65]</sup> Die Verschiebung der Bindungsenergie zu größeren Werten bei kleiner werdender Clustergröße ist auf Ausgangs- und Endzustandseffekte zurückzuführen.<sup>[66,67]</sup> Im Ausgangszustand trägt vor allem die veränderte elektronische Struktur des Clusters im Vergleich zum Festkörper zu einer Verschiebung der Bindungsenergie der Photoelektronen bei. Im Endzustandseffekt dagegen muss die Relaxation des Clusters nach der Photoionisation betrachtet werden. Die nach Ionisation zurückbleibende positive Ladung wird in Clustern im Vergleich zum Festkörper weniger stark abgeschirmt, wodurch das Photoelektron stärker gebunden ist. Beide Effekte variieren mit steigender Clustergröße zunehmend geringer, sodass schließlich der Wert im Festkörper erreicht wird. Watanabe et al. untersuchte  $\text{Pt}_N$  mit  $N = 2 - 5, 7, 8, 10$  und  $15$  auf

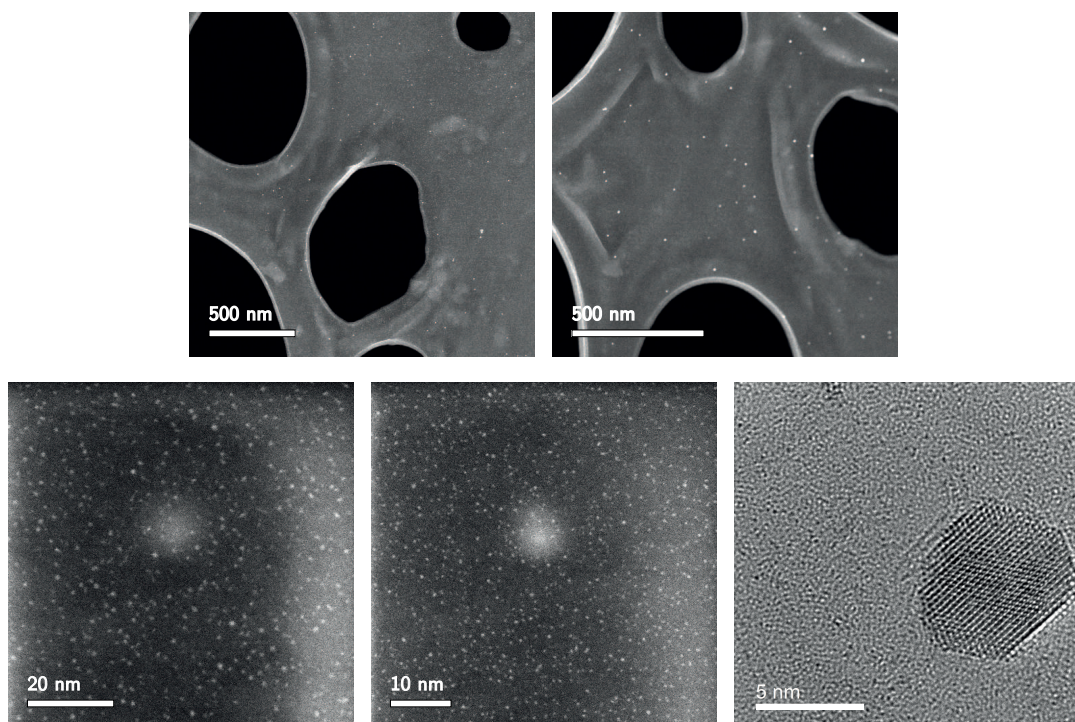


TiO<sub>2</sub> und zeigte eine ähnliche, größenabhängige Verschiebung des Pt4f<sub>7/2</sub>-Signals von 71,6 eV für Pt<sub>15</sub> zu 71,97 eV für Pt<sub>2</sub>.<sup>[68]</sup> Im Vergleich zu Pt<sub>N</sub><sup>+</sup>-Clustern auf amorphem Graphit<sup>[69]</sup> sind die Bindungsenergien auf HOPG zu größeren Werten verschoben, da amorphes Graphit eine größere Oberfläche besitzt, welches das zurückbleibende Loch besser abschirmt.

Diese Untersuchungen zeigen, dass bei Abscheidung von Pt<sub>N</sub><sup>+</sup>-Clustern auf HOPG mit unterschiedlichen Clustergrößen eine größenabhängige Verschiebung der Pt4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie beobachtet wird. Daher ist davon auszugehen, dass die Cluster intakt auf der Oberfläche vorliegen und sich nicht zu größeren Inseln zusammenlagern oder fragmentiert sind.

Eine weitere Untersuchung der deponierten Cluster wurde in Kooperation mit Dr. Melanie Mildner aus dem Arbeitskreis von Prof. Christian Jooß vom Institut für Materialphysik in Göttingen durchgeführt. Abbildung 5.16 zeigt Aufnahmen mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) von Pt<sub>16</sub><sup>+</sup> auf einem Kupfergitter mit überlagerter *lacey carbon*-Struktur. Vor der Deposition wurde der Clusterstrom auf einer Testprobe mit Ø = 1 cm gemessen und auf 80 pA optimiert. Die daraus berechnete Depositionszeit von 90 Minuten für eine Oberflächenbedeckung von  $3,44 \cdot 10^{12}$  Cluster · cm<sup>-2</sup> (1,4 % Atombedeckung) wurde für die RTEM-Probe gewählt und mit den Parametern aus Tabelle 7.9 im Anhang präpariert.

Zur Detektion der transmittierenden Elektronen wurden annulare Dunkelfelddetektoren mit

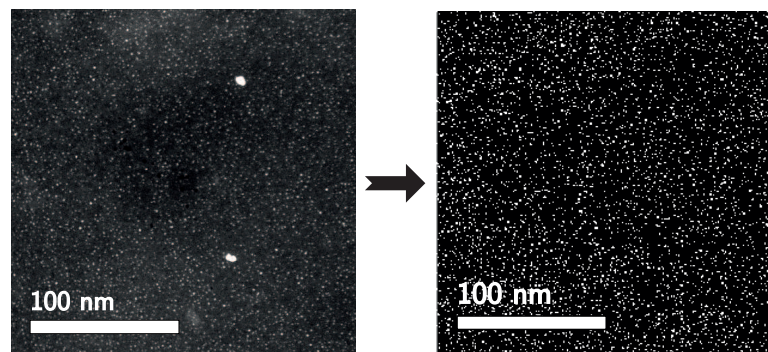


**Abbildung 5.16:** RTEM-HAADF Untersuchungen von Pt<sub>16</sub><sup>+</sup> auf einem Kupfergitter mit überlagerter *lacey carbon*-Struktur mit einem Maßstab von 500 nm bis 5 nm.

großem Winkel zur optischen Achse (engl.: high-angle annular dark field, HAADF) verwendet. Anhand der Signalintensität lassen sich mit dieser Methode verschiedene chemische Elemente unterscheiden. Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) konnten die abgebildeten Partikel eindeutig als Platin identifiziert

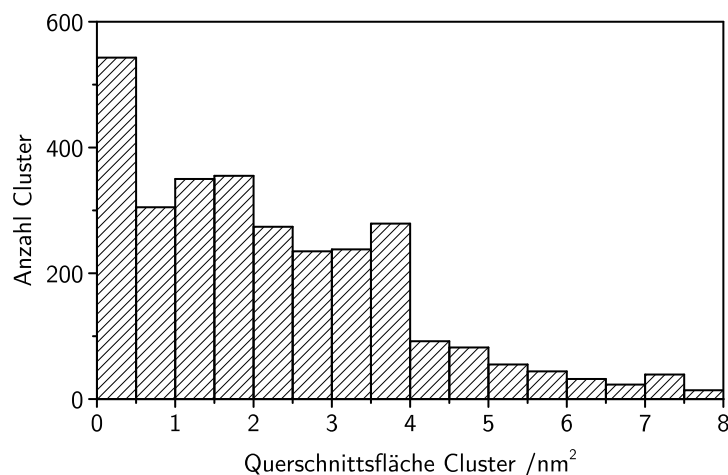
werden. Für größere Nanopartikel (Maßstab 5 nm) wurden atomaufgelöste Detailaufnahmen gemacht (Abbildung 5.16 unten rechts). Die Auflösung des RTEM kann dabei mit 0,2 nm angenommen werden. Eine Entfaltung der Aufnahmen mit der Strahlgeometrie führt aufgrund der geringen Bildgröße zu keinem verbessertem Ergebnis und wird daher nicht durchgeführt. Aus den Übersichtsspektren ist deutlich zu entnehmen, dass keine einheitliche Clustergröße vorliegt, sondern auch größere Nanopartikel vorhanden sind. Entstanden sind diese durch Agglomeration der Cluster über die lange Lagerzeit der Probe.

Abbildung 5.17 (links) zeigt eine RTEM-HAADF Aufnahme, welche durch Erhöhung des Kontrastes (rechts) verändert wurde. Aus dem kontrastreicherem Bild können Anzahl und Größe der



**Abbildung 5.17:** RTEM-HAADF Untersuchung von  $\text{Pt}_{16}^+$  (links). Erhöhung des Kontrastes zur Ermittlung der Anzahl und Größe der Partikel (rechts).

Teilchen mithilfe einer Auswerteroutine aus MATLAB bestimmt werden. In Abbildung 5.18 ist die Verteilung der Cluster für den Bildausschnitt gezeigt.



**Abbildung 5.18:** Verteilung der Cluster-Querschnittsflächen auf einem Kupfergitter, aufgenommen mit RTEM-HAADF.

Erkennbar ist dabei eine Verteilung mit einer maximalen Anzahl an Clustern bei einer Querschnittsfläche zwischen 0 und  $0,5 \text{ nm}^2$ . Von Kumar et al. wurden für  $\text{Pt}_{16}$  die Strukturen in der Gasphase mit Hilfe von DFT Methoden mit ultraweichen Pseudopotentialen (engl.: ab initio ultra-soft pseudopotential, USP) und projected augmented wave (PAW) berechnet.<sup>[70]</sup> Auf Grundlage dieser Strukturen und einer Pt-Pt-Bindungslänge von  $274,6 \text{ pm}$ <sup>[71]</sup> kann eine dreidimensionale Clusterstruktur mit einer Querschnittsfläche von etwa  $0,5 \text{ nm}^2$  für  $\text{Pt}_{16}$  abgeschätzt werden.



Demnach liegen in der beobachteten Verteilung hauptsächlich intakte Pt<sub>16</sub>-Cluster vor. Dass auch deutlich größere Querschnittsflächen vorhanden sind, hängt mit der langen Lagerung der Probe zusammen. Nach der Clusterdeposition lagerte die Probe über sieben Monate bei Atmosphäre bis zur Vermessung mittels RTEM. In dieser Zeit konnten die Cluster auf der Graphitoberfläche diffundieren und aggregieren. Dies erklärt zudem auch die großen Strukturen aus Abbildung 5.16 mit etwa 5 nm Durchmesser, welche sich vorzugsweise an Defekten der *lacey carbon*-Struktur bilden.

In Tabelle 5.8 sind die aus Abbildung 5.17 ermittelten Messdaten zusammengetragen. Der

**Tabelle 5.8:** Vergleich der Bedeckungsgrade ermittelt aus der Querschnittfläche der RTEM-Untersuchungen und dem experimentellen Clusterstrom.

Mittlere Querschnittsfläche	2,36 nm <sup>2</sup>
Standardabweichung	2,11 nm <sup>2</sup>
Median	1,75 nm <sup>2</sup>
Bedeckungsgrad aus Clusterstrom	
in Atombedeckung	1,4 %
Bedeckungsgrad aus RTEM	9,3 %

gemessene Bedeckungsgrad liegt unterhalb des mittels RTEM bestimmten Bedeckungsgrads. Dies resultiert aus dem erheblichen Größenunterschied der Testprobe mit Ø = 10 mm zum TEM-Grid mit Ø = 3 mm. Ein mittlerer Clusterstrom von 80 pA auf der Testprobe kann durch ein inhomogenes Strahlprofil einen wesentlich größeren mittleren Clusterstrom auf der kleineren TEM-Probe zur Folge haben.

Trotzdem stellt RTEM eine weitere geeignete Methode dar, um die Clustergröße näherungsweise zu ermitteln. Da hierfür die Probe an Atmosphäre transportiert werden muss, ist auf einen besonders kurzen Abstand zwischen Präparation und RTEM-Untersuchung zu achten, um die Größenverteilung nicht zu verfälschen.

## 5.5 Temperatur programmierte Desorption

In den vorigen Abschnitten wurde gezeigt, dass mit den richtigen experimentellen Einstellungen Cluster mit definierter Größe auf einer Oberfläche deponiert werden können und gleichzeitig auch eine homogene Verteilung der Cluster auf der Oberfläche erhalten werden kann. Damit wurde die Grundlage geschaffen, um mithilfe der Temperatur programmierten Desorption bzw. Reaktion das Verhalten solcher geträgerter Cluster zu untersuchen. Zur Kalibrierung dieses Versuchsaufbaus wird zuerst ein bekanntes Testsystem bestehend aus einem Platin(111)-Einkristall betrachtet, um die Leistungsfähigkeit im Vergleich mit Literaturdaten zu evaluieren. Im Anschluss werden Untersuchungen von Platin- und Gold-Clustern auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) bzw. Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) durchgeführt.

---

### 5.5.1 Pt(111)-Testsystem

---

Der in Abschnitt 3.1.1 gezeigte Aufbau zur Temperatur programmierten Desorption bzw. Reaktion wird mit einem in der Literatur sehr gut untersuchten Testsystem aus Platin(111) und Kohlenstoffmonoxid (CO) bzw. Kohlenstoffmonoxid/Sauerstoff ( $\text{CO} + \text{O}_2$ ) charakterisiert.<sup>[1,2,72–78]</sup> Die Kombination des Einkristalls mit den verwendeten Gasen bietet aufgrund der Lage des CO- bzw.  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignals ein geeignetes Probensystem für den hier untersuchten Temperaturbereich von 130 K bis 620 K. Für spätere Untersuchungen an geträgerten Clustern ist es zudem notwendig, die Parameter des Analysesystems möglichst optimal für die Detektion der Gase zu wählen. Hier werden Clusterbedeckungen von wenigen Prozent einer Monolage untersucht, die entsprechend wenig Adsorptionsplätze zur Verfügung stellen. Aus diesem Grund wird im ersten Abschnitt das Quadrupolmassenspektrometer in Kombination mit dessen Ionisationseinheit hinsichtlich der Detektionssensitivität optimiert.

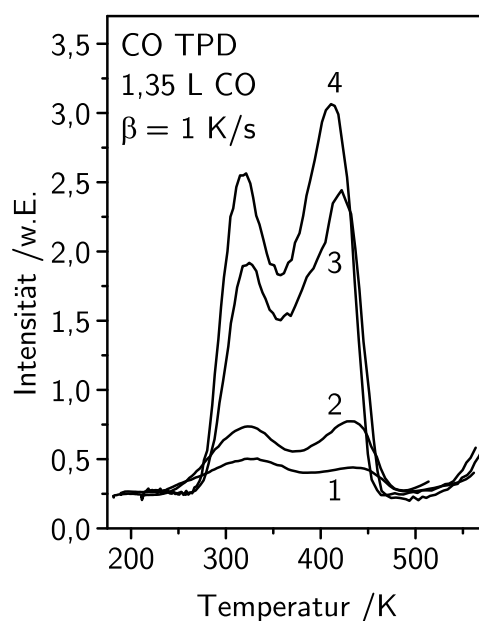
---

#### Einstellungen des Quadrupolmassenspektrometers

---

Zur Steigerung der Nachweisgrenze der Temperatur programmierten Desorption bzw. Reaktion (TPD/TPR) werden in der Ionisationsquelle des Quadrupolmassenspektrometers zwei yttriierte Iridiumkathoden gleichzeitig zur Ionisation der eintretenden Gase verwendet. Für eine möglichst verlustfreie Detektion der von der Oberfläche desorbierenden Gase wurde sowohl die Geometrie der trichterförmigen Öffnung des Quadrupolmassenspektrometers als auch die Betriebsparameter des Stabsystems optimiert. Der Einfluss dieser Betriebsparameter auf die Intensität des Detektorsignals wird in Abbildung 5.19 gezeigt. Hierfür wurde eine Pt(111)-Probe verwendet, die mit den in Kapitel 2.7.2 bzw. 3.1.2 beschriebenen Methoden präpariert und gereinigt wurde. Nach Reinigung der Probenoberfläche wurde die Probe bei 160 K in den Kupfer-Probenarm transferiert, mit 1,35 L CO versetzt und anschließend mit einer Heizrate von  $\beta = 1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (gemessen an der Halteklammer) erhitzt. Diese Schritte werden anschließend erneut mit veränderten Betriebsparametern durchgeführt. Daraus konnte der unmittelbare Einfluss jedes Parameters auf die Menge an detektiertem Gas untersucht werden. Wurde auf diese Weise ein optimaler Wert bestimmt, wird das Experiment anschließend mit der Variation eines weiteren Parameters fortgesetzt. Die dabei gefundenen optimalen Betriebsparameter sind in Tabelle 7.3 (im Anhang) aufgeführt und werden hier erläutert.

Der *Emissionsstrom* gibt die Menge der emittierten Elektronen aus den yttrierten Iridiumfilamenten an. Damit wird direkt Einfluss auf den Ionisierungsgrad der eintreffenden Gase genommen. Die ionisierten Gase werden dabei in einer Potentialumgebung, dem *Referenzpotential*, geformt. Zuvor werden die auftreffenden Elektronen mit dem *Kathodenpotential* beschleunigt, welches damit unmittelbare Auswirkung auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit hat. Nach einer Ionisation werden die Ionen mittels *Extraktionspotential* in Richtung Stabsystem beschleunigt und durch das *Fokuspote ntial* auf dessen Eingangsöffnung fokussiert. Mittels *Achsenpotential* kann hier



**Abbildung 5.19:** Optimierung der Ionisationsquellenparameter zur Steigerung der Empfindlichkeit für die zu detektierenden Gase. Vergleich anhand einer TPD von CO auf Pt(111) mit vier verschiedenen Parametersätzen (1 – 4) aus Tabelle 7.3 im Anhang.

die Mittelachse des Stabsystems auf ein zusätzliches Potential gesetzt werden, um die Ionen innerhalb der Stäbe zu beschleunigen oder abzubremesen.

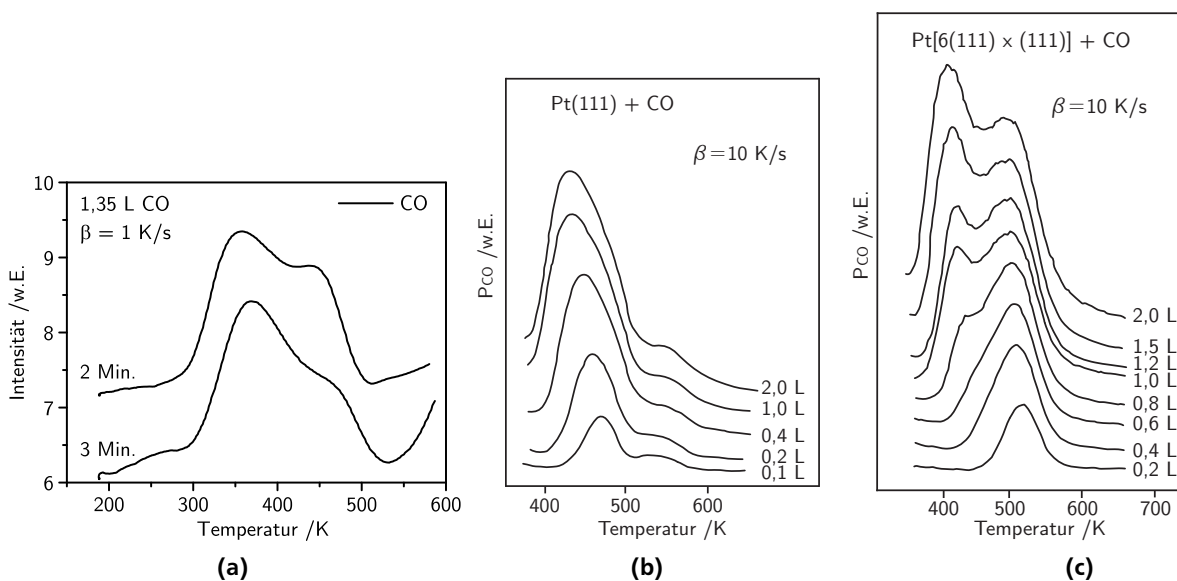
Aus Abbildung 5.19 wird ersichtlich, wie entscheidend die Einstellungen des Quadrupolmassenspektrometers sind. Im schlechtesten Fall (untere Kurve) liegen die zwei CO-Desorptionssignale mit ihren beiden Maxima nur wenig über der Grundlinie. Ein Großteil der Gase wird von der kontinuierlich arbeitenden Hochvakuumpumpe abgesaugt und gelangt nicht bis zum Detektor. Durch Änderung der Betriebsparameter des Quadrupolmassenspektrometers kann die Signalhöhe gesteigert und schließlich mit den Werten aus Tabelle 7.3 optimiert (oberste Kurve) werden. Mit diesem Satz an Betriebsparametern kann in den nächsten Abschnitten eine Temperatur programmierte Desorption und Reaktion von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff auf Platin- und Gold-Clustern auf verschiedenen Substraten durchgeführt werden.

---

### Desorption von Kohlenstoffmonoxid

---

In diesem Abschnitt werden die Bindungsenergien von CO auf Pt(111) mittels Temperatur programmierter Desorption bestimmt und mit Literaturwerten verglichen. Hierfür wird der in Kapitel 2.7.2 bzw. 3.1.2 verwendete Reinigungsvorgang bzw. Messablauf verwendet. Die so gesäuberte Probe wird bei 160 K in den Kupfer-Probenarm gesetzt, mit 1,35 L CO versetzt und mit einer Heizrate von  $\beta = 1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (gemessen an der Halteklammer) aufgeheizt. Abbildung 5.20-a) zeigt den gemessenen Desorptionsverlauf, wobei die Oberflächentemperatur bereits über die Kalibrierkurve 3.1.4-b) angepasst wurde. Gezeigt werden zwei verschiedene Spektren von Proben,



**Abbildung 5.20:** Temperatur programmierte Desorption von CO auf Pt(111) für zwei verschiedene Ausheil-dauern der Oberfläche mittels des hier gezeigten Versuchsaufbaus (a) im Vergleich zur Literatur (b). Als Vergleich zudem eine CO-TPD auf Pt[6(111) × (111)] (c).<sup>A</sup>

die 2 Minuten bzw. 3 Minuten vor der Glühwendel mit 15 V bei 8 A ausgeheilt wurden. Deutlich erkennbar in Teil a) sind zwei Desorptionssignale für CO bei 370 K und 460 K, wobei ersteres einer Desorption von CO-Molekülen von intakten Pt(111)-Strukturen zugeordnet werden kann. Bindet CO an Oberflächendefekten, wie Stufen oder Punktdefekten, so steigt damit die Bindungsenergie zur Oberfläche und das Desorptionssignal verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Präparation aus Abschnitt 2.7.2 der Pt(111)-Probe wurde dabei bewusst so gewählt, dass solche Defekte vorliegen, um ein zweites Signal mit der Literatur vergleichen zu können, welches stark abhängig von der Probenpräparation ist. Mit einer länger ausgeheilten Probe werden diese Defekte reduziert.<sup>[79]</sup> Als Vergleich werden in Abbildung 5.20-b) und c) Literaturdaten für eine CO Desorption von Pt(111) bzw. Pt[6(111) × (111)] mit einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  und unterschiedlichen Bedeckungsgraden an CO dargestellt.<sup>[1]</sup> Für Pt[6(111) × (111)] ist deutlich zu erkennen, dass bei kleinen Oberflächenbeladungen zuerst die Adsorptionsstellen an den Oberflächendefekten (hier größtenteils Stufen) besetzt werden. Erst ab einer Beladung von 0,8 L werden zusätzlich die Flächen der (111)-Struktur belegt. Die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Desorptionssignale für eine Ausheilung bei 3 Minuten ähneln von der Verteilung her eher dem Pt(111) (Abbildung 5.20-b), während die defektreichere Struktur mit 2 Minuten Ausheilung dem Pt[6(111) × (111)] entspricht. Das Verhältnis der Signalthöhen ist mit einer Beladung von 1,5 L CO vergleichbar und stimmt damit gut mit den hier zudosierten 1,35 L überein. Unter der Annahme einer Desorption erster Ordnung kann Gleichung 3.7 verwendet werden, um die Desorptionsenergien aus den Intensitätsmaxima zu bestimmen. Diese betragen  $98,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $122,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Desorption bei 370 K und 460 K. Dabei wurde die

<sup>A</sup> Mit Erlaubnis entnommen aus Surface Science, 77, 1, H. Hopster, H. Ibach, Adsorption of CO on Pt(111) and Pt 6(111) × (111) studied by high resolution electron energy loss spectroscopy and thermal desorption spectroscopy, 111, 1978, Copyright 2017 von Elsevier.

---

effektive Heizrate der Oberfläche von  $\beta_{\text{Eff}} = 1,17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  bzw.  $1,37 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  bei den beiden Desorptionsmaxima berücksichtigt, welche mittels linearer Regression der entsprechenden Kalibrierkurve in diesen Punkten bestimmt wurde.

Im Falle einer defektreichen Oberfläche aus Abbildung 5.20-c) entsprechen die Desorptionsmaxima  $102,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $125,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $1,5 \text{ L CO}$  und einer Heizrate von  $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . Es wird besonders deutlich, wie wichtig die Temperaturkalibrierung ist, wenn die Desorptionsenergien mit der tatsächlichen Klammertemperatur berechnet werden. Ohne Berücksichtigung der Kalibrierkurve wird für die hier gezeigte CO-Desorption ein Desorptionsmaximum bei  $620 \text{ K}$  und  $690 \text{ K}$  gemessen. Mit der hier vorliegenden Heizrate von  $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  ergeben sich Desorptionsenergien von  $168,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Differenz von  $65,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bis  $70,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  zu den kalibrierten Werten zeigt daher die Notwendigkeit einer verlässlichen Temperaturmessung an der Probenoberfläche.

Die Fehler in der Temperaturkalibrierung aus Abbildung 3.4 betragen für das erste Desorptionssignal ( $370 \pm 15 \text{ K}$ ) und für das zweite Signal ( $460 \pm 30 \text{ K}$ ), was einer Unsicherheit von  $4,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $8,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  in der Bestimmung der Desorptionsenergie entspricht. Damit liegen die bestimmten Desorptionsenergien im Vergleich zur Literatur innerhalb der Fehlergrenzen. Neuere mikrokolorimetrische Untersuchungen von CO auf Pt(111) zeigen Adsorptionswärmen von etwa  $-\Delta H_m^\circ = 106 \pm 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [80] bei einer Oberflächentemperatur von  $300 \text{ K}$  und einem absoluten Bedeckungsgrad von  $\theta_{\text{abs}} = 0,25$  ( $\theta_{\text{rel}} = 0,5$ ), was einer CO Adsorption von  $1,3 \text{ L}$  bei  $300 \text{ K}$  entspricht. [74] Durch Verringerung der Adsorptionstemperatur auf  $160 \text{ K}$  steigt die Adsorptionswahrscheinlichkeit von CO an Pt(111) an, wodurch ein Bedeckungsgrad von  $\theta_{\text{abs}} = 0,25$  für die hier verwendeten  $1,35 \text{ L CO}$  realistisch erscheint. Zum Vergleich der Adsorptionswärme  $-\Delta H_m^\circ$  mit der hier gemessenen Desorptionsenergie  $E_{\text{des}}$  gilt unter Vernachlässigung einer Aktivierungsenergie folgender Zusammenhang [81]:

$$E_{\text{des}} + \frac{1}{2}RT = -\Delta H_m^\circ \quad (5.2)$$

Damit liegt die hier gemessene Desorptionsenergie von  $98,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  innerhalb des Fehlers für die mikrokolorimetrischen Untersuchungen von CO auf Pt(111).

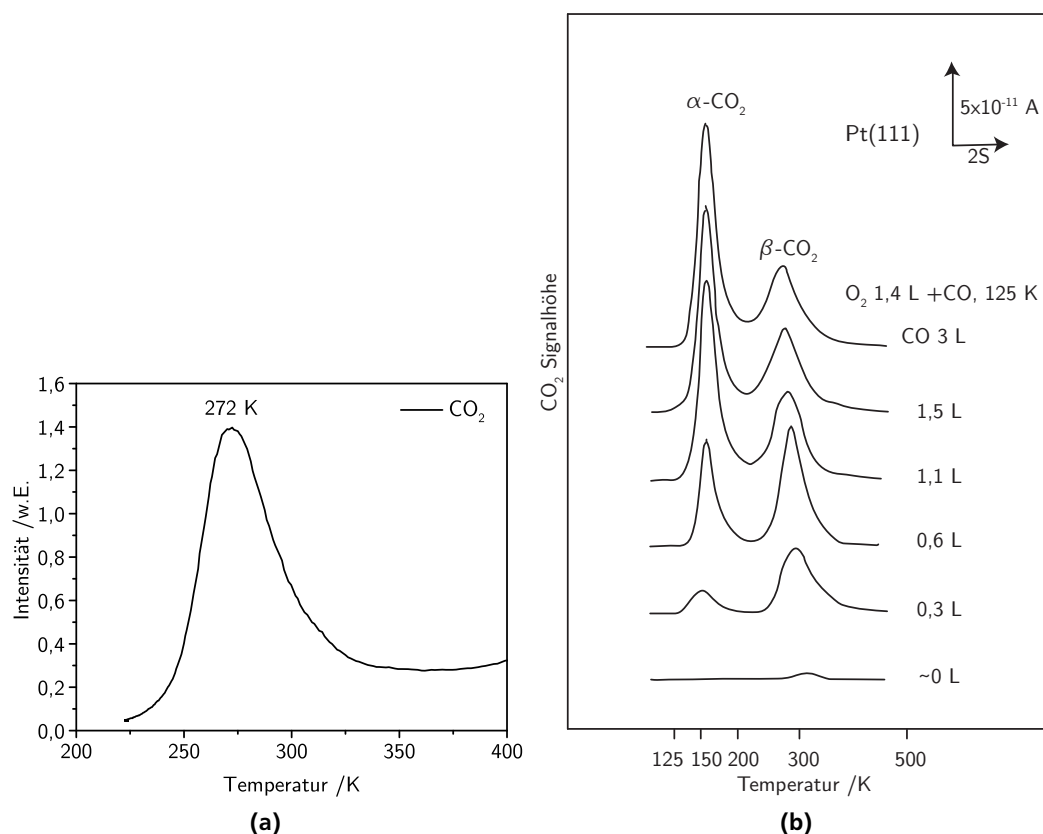
---

## Reaktion zu Kohlenstoffdioxid

---

Ein weiterer Vergleich zur Validierung des Versuchsaufbaus stellt die in Abbildung 5.21-a) dargestellte Temperatur programmierte Reaktion (TPR) von Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid dar. Hierfür wird die Pt(111)-Oberfläche mit den Methoden aus Abschnitt 2.7.2 gereinigt und bei  $160 \text{ K}$  mit  $2,1 \text{ L O}_2$  und anschließend mit  $0,2 \text{ L CO}$  versetzt. Für die Messung wird eine Heizrampe von  $\beta = 2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (gemessen im Kupfer-Probenarm) verwendet. Die effektive Heizrate beträgt  $\beta_{\text{Eff}} = 1,12 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  im Desorptionsmaximum bei  $272 \text{ K}$ . Zum Vergleich ist in Abbildung 5.21-b) eine CO-Oxidation auf Pt(111) mit einer Dosierung von  $1,4 \text{ L O}_2$  und unterschiedlicher Beladung an CO gezeigt. [3]

Das Desorptionssignal aus Abbildung 5.21-a) bei 272 K entspricht dem  $\beta$ -CO<sub>2</sub>-Signal aus



**Abbildung 5.21:** Temperatur programmierte Reaktion von CO + O<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> auf Pt(111). (a) In dieser Arbeit durchgeführte Reaktion mit einer Beladung von 2,1 L O<sub>2</sub> und 0,2 L CO bei einer Temperatur von 160 K und  $\beta_{\text{Eff}} = 1,12 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . (b) Literaturdaten mit einer Zugabe von 1,4 L O<sub>2</sub> und unterschiedlichen Mengen an CO bei 125 K und einer Heizrate von  $\beta = 60 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>B</sup> Das  $\alpha$ -CO<sub>2</sub> Signal zeigt die Oxidation von CO mit adsorbiertem molekularem Sauerstoff, wobei der Mechanismus zur Bildung von  $\beta$ -CO<sub>2</sub> über dissoziativen Sauerstoff läuft. Ersteres kann aufgrund der niedrigen Desorptionstemperatur im hier dargestellten Aufbau nicht betrachtet werden.

Teil b), welches auf dissoziativ adsorbierten Sauerstoff zurückzuführen ist.<sup>[3]</sup> Im Gegensatz dazu erfolgt die Oxidation zu  $\alpha$ -CO<sub>2</sub> mit adsorbiertem molekularem Sauerstoff. Berücksichtigt man die großen Unterschiede in den Heizraten von  $1,12 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (a) zu  $60 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (b) ergeben sich nach Gleichung 3.7 Desorptionsenergien von  $71,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die hier gemessene CO<sub>2</sub>-Desorption bei 272 K bzw.  $69,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  aus den Literaturdaten bei 300 K. Das  $\alpha$ -CO<sub>2</sub> Signal kann nicht für einen Vergleich herangezogen werden, da es mit einem Desorptionsmaximum von 150 K außerhalb des hier verwendeten Messbereichs liegt. Die Oberflächentemperatur in Abbildung 5.21-b) wurde im Gegensatz zu den Literaturdaten des letzten Kapitels über ein punktgeschweißtes Thermoelement seitlich am Pt(111)-Kristall bestimmt und liefert damit ähnliche Ergebnisse wie die hier verwendete Kalibrierung mit einem punktgeschweißten Thermoelement auf der Vorderseite des Probenträgers. In beiden Fällen wird die tatsächlich vorliegende Oberflächentemperatur aufgrund des zusätzlichen Wärmedurchgangs höher liegen als die gemessene Temperatur.

<sup>B</sup> Mit Erlaubnis entnommen aus Surface Science, 127, 1, T. Matsushima, The mechanism of the CO<sub>2</sub> formation on Pt(111) and polycrystalline surfaces at low temperatures, 403-423, 1983. Copyright 2017 von Elsevier.

---

Demnach sind auch die daraus berechneten Desorptionsenergien als untere Schranke des realen Werts aufzufassen.

Aus der Lage der gemessenen CO- und CO<sub>2</sub>-Desorptionssignale von Pt(111) im Vergleich zu Literaturergebnissen kann geschlossen werden, dass eine Temperatur programmierte Desorption bzw. Reaktion mit der gezeigten Apparatur möglich ist und zu verlässlichen Desorptionsenergien führt. Die Desorptionsenergien liegen im Falle einer CO-TPD wenige kJ · mol<sup>-1</sup> unterhalb der Literaturwerte. Diese wurden mit Temperaturmessungen hinter der Probe realisiert und geben damit eine womöglich zu hohe Desorptionstemperatur an. Bei den CO<sub>2</sub>-TPR-Messdaten ergeben sich sehr ähnliche Desorptionsenergien mit einer vergleichbaren Temperaturmessung.

---

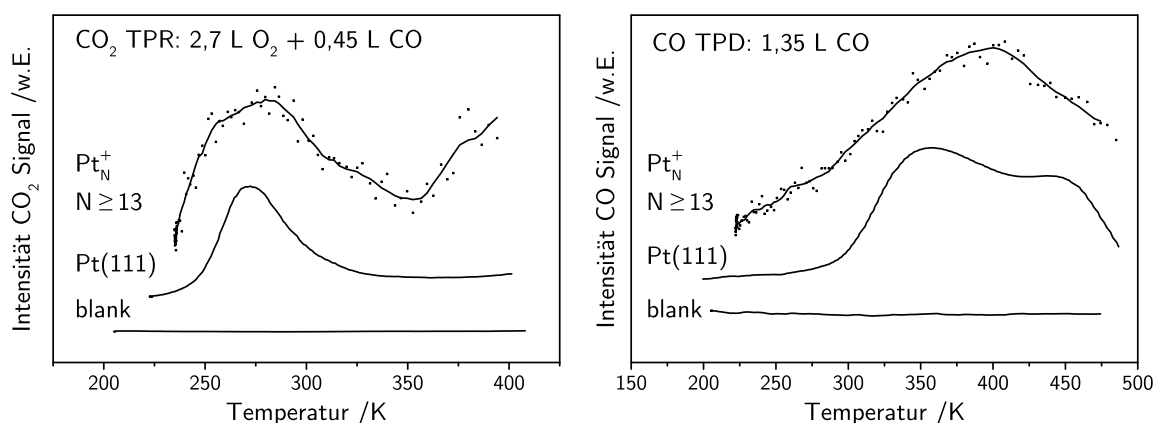
### 5.5.2 Pt<sub>N</sub><sup>+</sup> auf HOPG

---

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass grössenselektierte Cluster erzeugt und intakt auf einer Oberfläche abgeschieden werden können. Zudem wurde mit einer in der Literatur sehr gut untersuchten Platin(111)-Oberfläche in Kombination mit der Temperatur programmierten Desorption und Reaktion die Empfindlichkeit des Quadrupolmassenspektrometers optimiert und die Temperaturkalibrierung verifiziert. In den folgenden Abschnitten werden nun beide Teilgebiete vereint und Cluster auf Oberflächen abgeschieden, um sie anschließend mittels TPD sowie TPR zu untersuchen.

Um die einkristalline Platin(111)-Oberfläche mit Clustern zu vergleichen, wird zunächst eine Pt<sub>N</sub><sup>+</sup>-Clusterverteilung mit  $N \geq 13$  auf HOPG gewählt. Aufgrund der geringen Wechselwirkung der Platincluster mit der HOPG-Oberfläche eignet sich dieses System besonders für eine erste Untersuchung von massenselektierten Clustern.<sup>[53]</sup> Die Probenoberfläche wird, wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben, hergestellt und gereinigt. Nach Maximierung des Ionenstroms auf einer Testprobe mit den Parametern aus Tabelle 7.10 (im Anhang) wird die HOPG-Oberfläche in den Strahlengang transferiert und über 82 Minuten bei einem mittleren Clusterstrom von 317 pA präpariert. Hieraus resultiert eine Clusterbedeckung von  $6,77 \cdot 10^{12}$  Cluster · cm<sup>-2</sup> und damit eine Atombedeckung von mindestens 2,44 %, berechnet mit der kleinst möglichen Clustergröße Pt<sub>13</sub><sup>+</sup>.

In Abbildung 5.22 ist die Untersuchung der entsprechenden Probenoberfläche mittels TPR und TPD gezeigt. Für die Messungen wird die Probe bei einer Temperatur von 228 K in den Probenarm transferiert und für die TPR mit 2,7 L O<sub>2</sub> und 0,45 L CO versetzt. Bei den CO-Desorptionsmessungen werden hingegen 1,35 L CO nach dem Abkühlen der Oberfläche zudosiert. Nach Wiederherstellung des Ausgangsdrucks in der Analysenkammer wird die Probe mit einer Heizrate von 1 K · s<sup>-1</sup> (gemessen an der Halteklammer) erwärmt und die Partialdrücke mittels Quadrupolmassenspektrometer analysiert. Abbildung 5.22 (links) zeigt den CO<sub>2</sub>-Partialdruck resultierend aus der Oberflächenreaktion von CO und O<sub>2</sub>. Die Messdaten sind dabei über zwei Durchläufe gemittelt. Der Signalverlauf zeigt ein Maximum bei 279 K und steigt erneut für Temperaturen über 375 K an. Da mit zunehmender Oberflächentemperatur auch



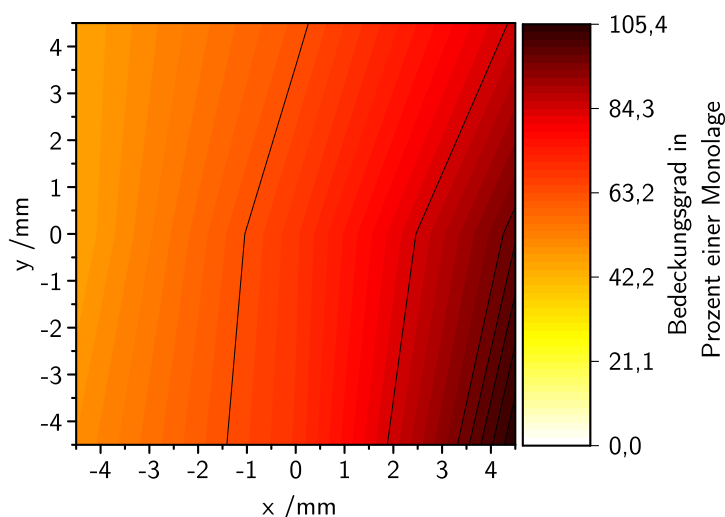
**Abbildung 5.22:** CO<sub>2</sub>-TPR (links) und CO-TPD (rechts) von Pt<sub>N</sub><sup>+</sup> auf HOPG mit N ≥ 13 und einer Heizrate von 1 K · s<sup>-1</sup> zusammen mit einer CO<sub>2</sub>-TPR bzw. CO-TPD der Pt(111)-Oberfläche aus Abbildung 5.21 und 5.20.

die Mobilität der Cluster steigt, wurde die Oberfläche nicht höher als 425 K aufgeheizt. Die CO<sub>2</sub>-Desorptionstemperatur entspricht im Rahmen der Genauigkeit der Temperaturkalibrierung der CO<sub>2</sub>-Desorptionstemperatur der reinen Platin(111)-Oberfläche von 272 K aus Kapitel 5.5.1. Auch die Temperatur programmierte Desorption von CO aus Abbildung 5.22 (rechts) zeigt ein deutliches CO Signal. Dies liegt bei 396 K und damit etwa 26 K über der CO-Desorption des Platin(111)-Einkristalls. Interessant ist die Ausbildung eines einfachen Signals wie für eine Pt(111)-Oberfläche ohne Defekte. Unter Betrachtung der großen Signalbreite des CO-Desorptionssignals von über 300 K wird deutlich, dass Signale für unterschiedliche Oberflächenorientierungen nicht aufgelöst und damit zusammen erfasst werden.

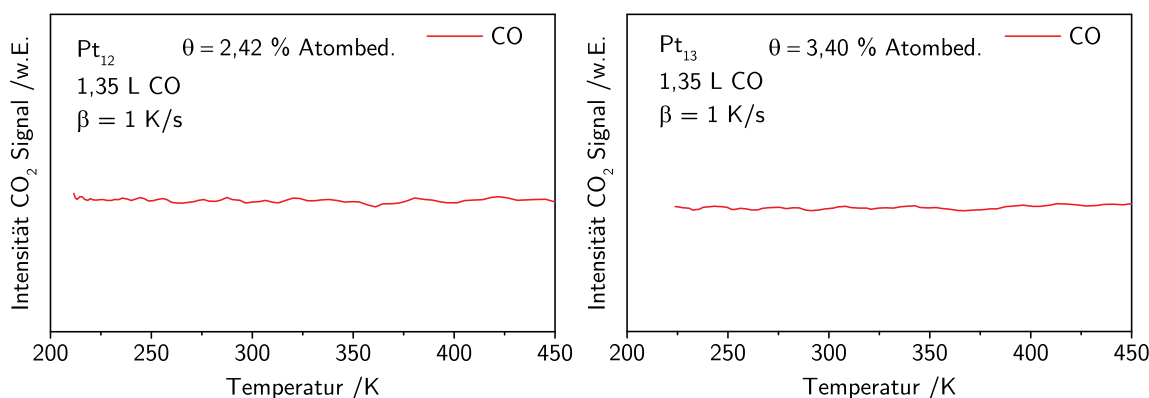
Durch die Deposition der Pt<sub>N</sub><sup>+</sup>-Verteilung kann keine genaue Aussage über die mittlere Größe der abgeschiedenen Cluster getroffen werden. Mit dem verwendeten Ionenleitmodus des Quadrupolmassenfilters werden auch sehr große Platin-Nanopartikel auf den HOPG-Kristall geleitet, wodurch die wahre Oberflächenbedeckung in Atomprozent drastisch ansteigen könnte. Somit ist es möglich, dass Proben mit Bedeckungsgraden in der Größenordnung von einer Monolage entstehen, welche ähnliche Eigenschaften zeigen wie der Platin(111)-Einkristall. XPS-Untersuchungen der Oberfläche (Abbildung 5.23) zeigen, dass die örtliche Verteilung der Platincluster zwar sehr homogen ist, der Bedeckungsgrad an manchen Stellen jedoch eine Monolage sogar übersteigt. Wird umgekehrt die XPS-Messung als Grundlage zur Berechnung der mittleren Clustergröße verwendet, so resultiert mit einer mittleren Atombedeckung von 70,0 % und dem gemessenen Clusterstrom eine mittlere Clustergröße von ca. 100 Atomen. Somit liegt in der Tat keine Probe mit isolierten Clustern vor und der entstandene Platin-Film verhält sich ähnlich wie ein Platin-Einkristall.

Aus diesem Grund wurden weitere HOPG-Oberflächen mit massenselektierten Platinclustern und definierter Bedeckungen präpariert. In Abbildung 5.24 ist eine CO-TPD mit 1,35 L CO von zwei dieser Proben gezeigt. Dabei zeigen die Untersuchungen mit Pt<sub>12</sub><sup>+</sup> ( $\theta = 2,42$  % Atombedeckung) und Pt<sub>13</sub><sup>+</sup> ( $\theta = 3,40$  % Atombedeckung) auf HOPG keine CO-Desorption. Auch in TPR Messungen zeigten eigen die ausgewählten Clustergrößen keine katalytische Aktivität. Wie groß die Platincluster sein müssen, damit sie auf HOPG die CO-Oxidation katalysieren, ist bisher nicht bekannt. HOPG bietet zwar aufgrund der geringen Wechselwirkungen mit den Clustern





**Abbildung 5.23:** XPS Messung zur Bestimmung der Bedeckung und Homogenität der  $\text{Pt}_N^+$  Cluster auf HOPG mit  $N \geq 13$ .



**Abbildung 5.24:** CO- und  $\text{CO}_2$ -TPD-Spektren von  $\text{Pt}_{12}^+$  und  $\text{Pt}_{13}^+$  auf HOPG mit einer Heizrate von  $1, \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Beladung von 1,35 L CO.

ein gutes System für erste Untersuchungen zur Clusterkatalyse, jedoch scheint die Oberfläche nicht optimal für die hier untersuchte CO-Oxidation zu sein. Der nächste Schritt ist nun der Austausch des Substratmaterials, um zu untersuchen, ob Cluster im Bereich einiger Atome bis einiger zehn Atome auf anderen Trägermaterialien eine CO-Oxidation zeigen. In der Literatur werden beispielsweise dazu katalytische Untersuchungen geträgerter Cluster meist auf oxidischen Materialien durchgeführt.<sup>[82–85]</sup>

Lee et al. zeigte beispielsweise, dass für massenselektierte  $\text{Au}_N$ -Cluster mit  $N = 1 - 4$  und 7 auf  $\text{TiO}_2$  die CO-Oxidation nachweisbar ist.<sup>[86]</sup> Aus diesem Grund scheint  $\text{TiO}_2$  ein geeignetes Trägermaterial zu sein und wird in den folgenden Abschnitten als Substrat für  $\text{Pt}_N$ -Cluster und weitere  $\text{Au}_N$ -Clustergrößen eingesetzt.

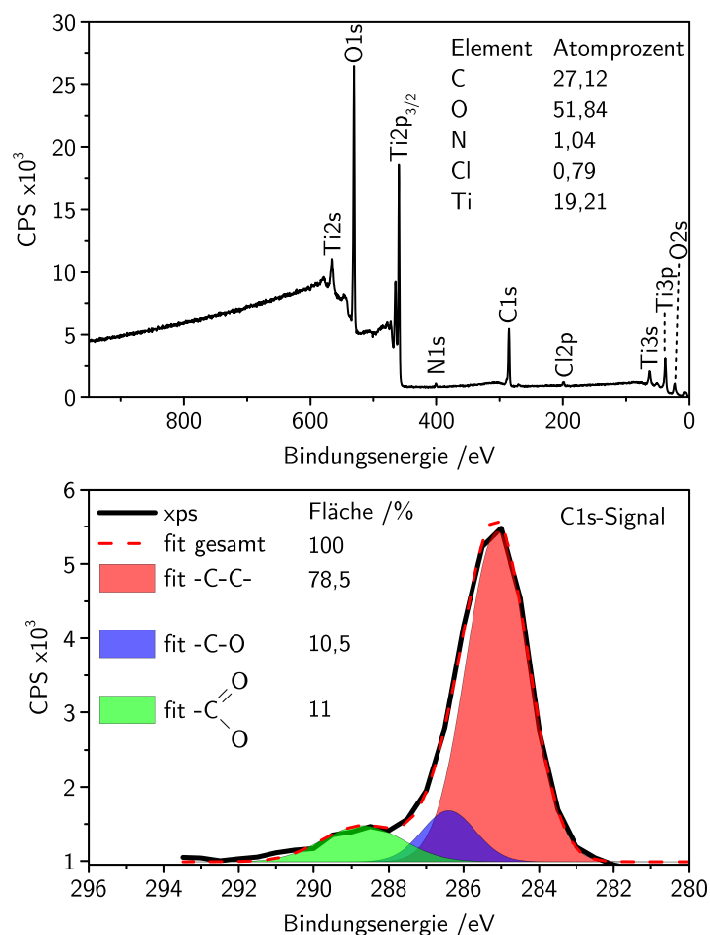
---

### 5.5.3 Pt<sub>N</sub><sup>+</sup> auf TiO<sub>2</sub>

---

Im Gegensatz zu HOPG-Oberflächen, an denen Platincluster nur schwach gebunden sind, besitzen sie auf oxidische Oberflächen eine deutlich höhere Bindungsenergie.<sup>[87]</sup> Hierdurch ist eine Veränderung der Clusterstrukturen durch die Deposition nicht auszuschließen und die katalytischen Eigenschaften können nur noch zusammen mit dem Trägermaterial diskutiert werden. TiO<sub>2</sub> ist ein vielseitig eingesetztes oxidisches Material<sup>[88]</sup> und besitzt zahlreiche Anwendungen in der Photokatalyse.<sup>[89–93]</sup> Durch *spillover*- bzw. *back spillover*-Effekte unterstützt es als Substratmaterial zudem die katalytischen Eigenschaften, was es zu einem sehr interessanten Trägermaterial in der Clusterkatalyse macht.<sup>[94,95]</sup>

In den folgenden Abschnitten werden Titandioxidschichten (TiO<sub>2</sub>) auf Aluminiumprobenträgern abgeschieden und anschließend mit Clustern beladen. Das verwendete Verfahren zur Herstellung der Oberflächen ist dabei in Kapitel 2.7.3 beschrieben. Auf Si-Wafern ist mit dem verwendeten Verfahren eine Schichtdicke von 11,6 nm TiO<sub>2</sub> nach 295 Beladungszyklen nachweisbar.<sup>[54]</sup> Nach der Atomlagenabscheidung von TiO<sub>2</sub> wird die Reinheit der Oberfläche mittels XPS Messung bestimmt. Abbildung 5.25 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum einer an Atmosphäre transportierten TiO<sub>2</sub>-Schicht auf Aluminium. Deutlich ersichtlich ist das starke O1s- bzw. Ti2p<sub>3/2</sub>-Signal bei 530 eV bzw. 459 eV, hervorgerufen durch die aufgetragenen TiO<sub>2</sub>-Schichten. Ein Signal des Aluminiumprobenträgers ist hingegen nicht zu erkennen, wodurch deutlich wird, dass der Beschichtungsprozess mit 295 Wiederholungen eine ausreichende Schichtdicke liefert. Weiterhin sind auch Verunreinigungen der Probenoberfläche durch Kohlenstoff bei 285 eV zu erkennen. Diese resultiert durch Adsorption von Kohlenwasserstoffen und CO<sub>2</sub>, als Folge des Probentransports an Atmosphäre. Um die Zusammensetzung der TiO<sub>2</sub>-Schicht zu ermitteln, muss zunächst berücksichtigt werden, dass Sauerstoff nicht nur in TiO<sub>2</sub> sondern auch in Kohlenstoffverbindungen vorliegt. Ein Detailspektrum des C1s-Signals ist in Abbildung 5.25 unten gezeigt. Durch Berücksichtigung des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs ergibt sich ein Anteil von  $10,5\% \cdot 27,12\% = 2,9\%$  und  $11\% \cdot 27,12\% = 3,0\%$ . Aufgrund der Stöchiometrie der  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$  Gruppe muss der zweite Anteil doppelt berücksichtigt werden. Demnach beträgt der Gesamtanteil an Sauerstoff, welcher an Kohlenstoff gebunden ist,  $2,9\% + 2 \cdot 3,0\% = 8,9\%$ . Unter der Annahme, dass der restliche Sauerstoff im TiO<sub>2</sub> vorliegt, ergibt sich eine Stöchiometrie von TiO<sub>x</sub> mit  $x = 2,46$ . Diese Zusammensetzung weist auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen hin. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass der Kohlenstoff auf der Oberfläche sowohl das Titansignal als auch das Sauerstoffsignal im XPS dämpft, wodurch beide unterrepräsentiert werden. Weiterhin führt die Terminierung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit Hydroxylgruppen zu einer weiteren Dämpfung des Titansignals. Im Vergleich zum Titan wird dadurch die Fläche des Sauerstoffsignals überrepräsentiert. Da die XPS-Messung eine Mittlung aus dem Festkörpermateriale mit möglichen Sauerstofffehlstellen und der Oberfläche mit einer Hydroxyl-Terminierung darstellt, kompensieren sich beide Effekte zumindest teilweise. Eine genaue Aussage über die korrekte Zusammensetzung des Substrats ist daher nicht möglich.

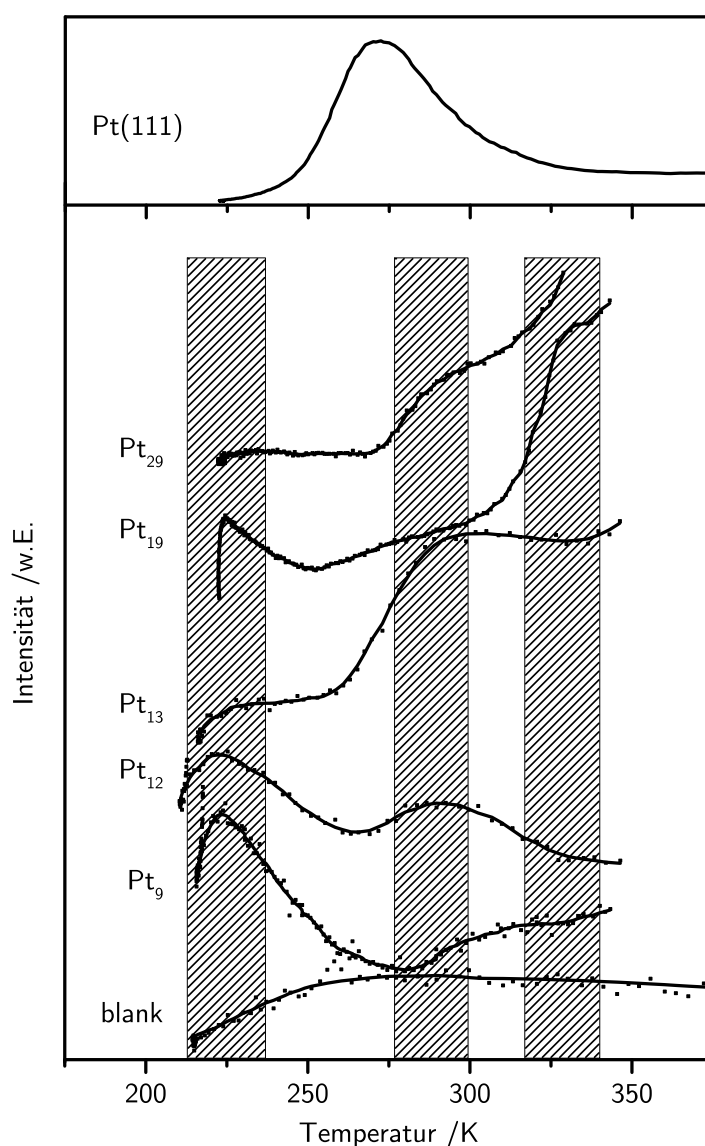


**Abbildung 5.25:** XPS-Übersichtsspektrum (oben) der mittels ALD auf Aluminium abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Detailaufnahme des  $\text{C1s}$ -Signals (unten) zur Bestimmung des Anteils an Titan gebundenem Sauerstoff.

Die XPS-Untersuchung zeigt weiterhin Überreste des Vorgängermoleküls  $\text{TiCl}_4$ , welche durch das  $\text{Cl2p}$ -Signal bei 198,5 eV nachgewiesen werden. Wie in Kapitel 2.7.3 beschrieben, werden diese Verunreinigungen durch schrittweises Aufheizen der Probe im Ultrahochvakuum entfernt.

Nach Reinigung der Oberfläche werden die Probenträger in den Strahlengang transferiert und unter Verwendung der Einstellungen aus Tabelle 7.11 bis 7.15 mit  $\text{Pt}_N^+$ -Clustern der Größe  $N = 9, 12, 13, 19$  bzw. 29 beschichtet. Abbildung 5.26 zeigt die Untersuchung der Proben mittels Temperatur programmierter Reaktion im Vergleich zu einer TPR des  $\text{Pt}(111)$ -Einkristalls aus Kapitel 5.5.1. Aufgrund des nicht reproduzierbaren Abstands zwischen Quadrupolöffnung und der Probe kann keine exakte Aussage über die Menge an gebildetem  $\text{CO}_2$  getroffen werden. Damit können die Signalintensitäten bzw. die Flächen der Signale nur qualitativ miteinander verglichen werden.

Bei der Deposition der Cluster wurde darauf geachtet, dass die Einschlagsenergie der Clusterionen auf der Oberfläche im *soft-landing* Bereich liegt.<sup>[96,97]</sup> Der Anteil an Clustern mit einer Einschlagsenergie unterhalb von 1 eV pro Atom beträgt > 99,5 % und unterhalb von 0,5 eV pro Atom > 95,2 %. Dies wird durch das Anlegen einer positiven Spannung an die Testprobe und gleichzeitiger Messung des Clusterstroms sichergestellt. Um Zusammenlagerungen der Cluster auszuschließen, werden hier nur die jeweils ersten TPR-Durchläufe aufgeführt. In weiteren



**Abbildung 5.26:** TPR von  $\text{Pt}_N^+$  mit  $N = 9, 12, 13, 19$  und  $29$  auf  $\text{TiO}_2$  mit einer Heizrate von  $2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  im Vergleich zur TPR von  $\text{Pt}(111)$  aus Kapitel 5.5.1. Zugabe von  $2,7 \text{ L O}_2$  und  $0,45 \text{ L CO}$  bei  $160 \text{ K}$ .

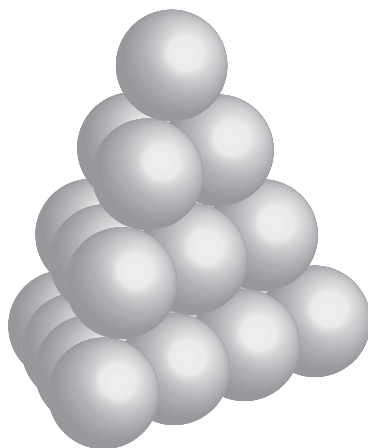
Durchläufen sinkt die Intensität der  $\text{CO}_2$ -Signale stark ab. Daher wären zukünftig weitere Untersuchungen mithilfe der XPS vor und nach jedem TPR-Durchlauf notwendig, um mehr darüber zu lernen, ob die Cluster während der TPR agglomerieren oder sich chemisch verändern.

Bereits die kleinste untersuchte Clustergröße mit neun Atomen zeigt ein deutliches  $\text{CO}_2$ -Signal bei  $225 \text{ K}$ . Dieses Signal ist ebenfalls bei  $\text{Pt}_{12}$  und  $\text{Pt}_{19}$  vorhanden und liegt  $47 \text{ K}$  unterhalb des  $\text{CO}_2$ -Signals des  $\text{Pt}(111)$ -Einkristalls. Für  $\text{Pt}_{12}$  und  $\text{Pt}_{13}$  zeigt sich ein zweiter Reaktionskanal bei  $275 \text{ K}$  bis  $300 \text{ K}$ . Bei den beiden größten hier untersuchten Clustern wird ein dritter Reaktionskanal bei  $320 \text{ K}$  bis  $340 \text{ K}$  sichtbar, wobei für  $\text{Pt}_{29}$  auch eine Schulter bei  $290 \text{ K}$  beobachtet wird.

Um das katalytische Verhalten der Cluster zu diskutieren, können Platin-Einkristalloberflächen zum Vergleich herangezogen werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die beobachteten  $\text{CO}_2$ -Signale mit verschiedenen Reaktionsgeometrien in Verbindung gebracht werden können. Auf

einer Pt(111)-Oberfläche ist nur die Adsorption von Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid auf einer Terrasse bzw. Ebene möglich. Für dissoziiert auf der Oberfläche vorliegenden Sauerstoff resultiert das CO<sub>2</sub>-Signal bei 272 K (Heizrate 2 K · s<sup>-1</sup>). Auf gestuften Oberflächen wie beim Pt(335) (auch als Pt[4(111)×1(100)] bezeichnet) liegen dagegen Terrassen und Stufen vor. Dadurch gibt es weitere Reaktionskanäle, die zu unterschiedlichen Reaktionsgeometrien gehören. Energetisch besonders begünstigt sind Reaktionskanäle bei denen CO auf einer Terrasse adsorbiert und sich der Sauerstoff in der Nähe entweder ebenfalls auf der gleichen Terrasse oder an der nächsten Stufe befindet. Dazu gehören Desorptionstemperaturen von (210 – 240) K bzw. (290 – 300) K ( $\beta = 1,2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ).<sup>[98]</sup> Auch die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff, die sich beide an einer Stufe befinden, ist möglich. Allerdings liegt dabei die Desorptionstemperatur im Bereich von (360 – 420) K ( $\beta = 1,2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Die Zuordnung der Reaktionskanäle zu den beobachteten Desorptionstemperaturen gelang durch Verwendung isopenmarkierter Gase.

Ausgehend von der Einkristall-Oberfläche kann nun versucht werden, die bei den Pt<sub>N</sub>-Clustern beobachteten CO<sub>2</sub>-Desorptionssignale ebenfalls Reaktionsgeometrien zuzuordnen. Dazu ist es sinnvoll zunächst den größten Cluster mit 29 Atomen zu betrachten, da dieser am ehesten mit einer Festkörperoberfläche verglichen werden kann. Um eine Vorstellung von der möglichen Struktur eines deponierten Clusters zu bekommen, ist in Abbildung 5.27 die Struktur von Pd<sub>20</sub> auf einer Graphitoberfläche dargestellt, welche mittels STM bestimmt wurde.<sup>[99]</sup>



**Abbildung 5.27:** Kugelmodell einer STM Untersuchung von Pd<sub>20</sub>-Clustern auf Graphit zur Verdeutlichung der (111)-Ebenen.<sup>c</sup>

Dabei ist zum einen gut die Ausbildung von (111)-Ebenen zu erkennen. Zum anderen zeigt es, wie verschiedene (111)-Ebenen über Stufen miteinander verbunden sind. Im Vergleich mit dem Pt(111)-Einkristall liegt die Vermutung nahe, dass das Signal bei (275 – 300) K zur Reaktion von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff gehört, die auf den Flächen der Cluster adsorbiert sind. Die Verschiebung um ca. 20 K gegenüber dem Festkörper kann damit zusammenhängen, dass die Flächen im Cluster endlich sind. Dazu würden auch die Untersuchungen von Pt(335) passen, bei denen der Reaktionskanal von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff, die sich auf einer Ebene befinden, bei (290–300) K liegt.<sup>[98]</sup> Das stärkste Signal bei (320–340) K würde entsprechend zu

<sup>c</sup> Mit Erlaubnis entnommen aus Surface Science, 391, 1-3, A. Piednoir, E. Perrot, S. Granjeaud, A. Humbert, C. Chapon und C. R. Henry, Atomic resolution on small three-dimensional metal clusters by STM, 19-26, 1997. Copyright 2017 von Elsevier.

einem Reaktionskanal gehören, bei dem Stufen der Cluster beteiligt sind. Dieser Reaktionskanal ist auch bei  $\text{Pt}_{19}$  besonders stark ausgeprägt, während der Reaktionskanal auf den (111)-Flächen fast vollständig verschwunden ist. Dies hängt damit zusammen, dass bei dem kleineren Cluster der relative Anteil an Atomen auf Stufen im Vergleich zu Flächenatomen erhöht ist. Außerdem könnte die Reaktion auf den kleineren Flächen zu größeren Desorptionstemperaturen verschoben sein. Auch Untersuchungen von  $\text{Pt}_N$  auf MgO zeigen eine Ausbildung dieses Reaktionskanals ab einer Clustergröße von  $N \geq 18$ .<sup>[100]</sup> Ein Übergang zu noch kleineren Clustergrößen zeigt eine starke Veränderung des Reaktionsverhaltens. Für  $\text{Pt}_{13}$  und  $\text{Pt}_{12}$  wird erneut ein Reaktionskanal im Bereich von 275 K bis 300 K beobachtet. Hierbei kann es sich aber im Gegensatz zum Cluster mit 29 Atomen um keine Reaktion der Reaktanden auf der Ebene einer dreidimensionalen Clusterstruktur handeln. Wird jedoch angenommen, dass die Cluster mit  $N \leq 13$  zumindest teilweise planar auf der Oberfläche vorliegen, kann dieser Reaktionskanal einer Adsorption von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff auf der Ebene einer planaren, zweidimensionalen Struktur zugeordnet werden. Dabei stehen die Adsorptionsstellen, im Gegensatz zur Reaktion an den Ebenen von  $\text{Pt}_{29}$ , in direktem Kontakt mit dem Substratmaterial. Die planare Struktur der Cluster kann durch die Beschaffenheit des Substrats entscheidend verursacht werden. Xiao et al. konnte mit Dichtefunktionalrechnungen und einem *plane wave* Basissatz Strukturen von Platinclustern in der Gasphase berechnen.<sup>[101]</sup> Dabei zeigte sich, dass bis  $\text{Pt}_9$  planare Strukturen und dreidimensionalen Geometrien mit vergleichbaren Bindungsenergien bestehen. In Untersuchungen von  $\text{Pt}_N$  mit  $N = 2 - 5, 7, 8, 10$  und 15 auf Rutil  $\text{TiO}_2(110)$  in einer Hochdruckzelle wurde ebenfalls ein struktureller Übergang bei  $N = 8$  von einer planaren zu einer dreidimensionalen Struktur gefunden, wobei bis  $\text{Pt}_9$  die Cluster zumindest teilweise planar auf der Oberfläche vorlagen.<sup>[68]</sup> Auf einem defektreichen Substrat können planare Strukturen energetisch bevorzugt werden, wodurch auch größere Cluster planar vorliegen können. Yang et al. zeigte beispielsweise in DFT-Rechnungen, dass  $\text{Pt}_N$  mit  $N = 4, 6$  planar auf defektreichem  $\text{TiO}_2$  vorliegt.<sup>[102]</sup> Für eine defektfreie  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche formen diese Cluster bereits dreidimensionale Strukturen. Damit hängt die Ausbildung der Clusterstruktur auch von der Beschaffenheit des Substratmaterials ab. Für die hier untersuchte polykristalline  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche ist es daher durchaus möglich, dass die Platinatome eine erhöhte Bindungsenergie zur Oberfläche besitzen und damit bis zu einer Größe von  $N \leq 13$  planare Strukturen ausbilden. Die würde zumindest den ausgeprägten Reaktionskanal bei  $\text{Pt}_{12}$  und  $\text{Pt}_{13}$  erklären.

Für  $\text{Pt}_{12}$  wird außerdem ein zweiter Reaktionskanal bei 215 K bis 240 K sichtbar, bei dem vermutlich die Stufenatome des planaren Clusters als Adsorptionsstellen beteiligt sind. Durch Verringerung der Clustergröße steigt auch hier die relative Anzahl an Stufenatomen im Cluster an, sodass dieser Reaktionskanal bei  $\text{Pt}_9$  die TPR dominiert. Somit scheint auch bei den geträgerten Clustern die Ausbildung der unterschiedlichen Reaktionskanäle mit verschiedenen Reaktionsgeometrien in Verbindung zu stehen. Für die qualitative Deutung der katalytischen Aktivität sind daher strukturelle Informationen der vorliegenden Cluster unerlässlich.

Zukünftig wäre es von experimenteller Seite auch sinnvoll, den Temperaturbereich der TPR auszudehnen und Untersuchungen mit isotoopenmarkierten Gasen durchzuführen. Damit sollte es möglich sein, die verschiedenen Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Isotopen zu belegen

---

und die Reaktionskanäle besser voneinander zu trennen. In Kombination mit einem reproduzierbaren Abstand zwischen der Quadrupolöffnung und der Probe könnten die verschiedenen Reaktionskanäle dann quantitativ erfasst und so die katalytische Aktivität der Cluster bestimmt werden. Auch eine detaillierte Charakterisierung des Substrats ist notwendig, um dessen Einfluss auf die katalytische Aktivität zu verstehen.

Die hier gezeigten Experimente verdeutlichen, dass  $\text{TiO}_2$  ein geeignetes Substrat darstellt, um die katalytischen Eigenschaften massenselektierter Cluster zu untersuchen. Im folgenden Kapitel werden daher weitere TPR-Experimente von  $\text{Au}_N$ -Clustern auf  $\text{TiO}_2$  durchgeführt.

---

#### 5.5.4 $\text{Au}_N^+$ auf $\text{TiO}_2$

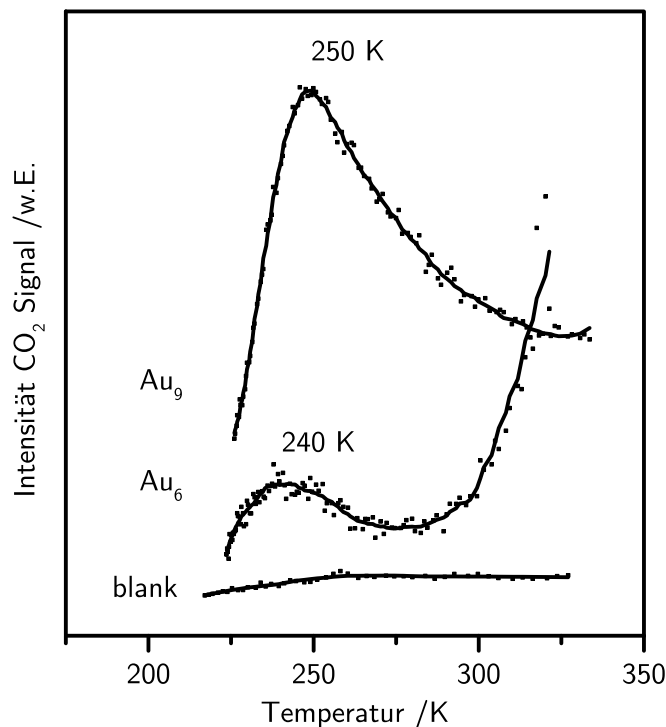
---

Gold als Festkörper war aufgrund seiner größtenteils inerten Eigenschaften lange Zeit kein interessantes Forschungsfeld in der Katalyse. Erst nach Entdeckung der Hydrochlorierung von Acetylen und der CO-Oxidation an kleinen Goldpartikeln begann die Suche nach geeigneten Au-Nanopartikeln im Bereich der heterogenen Katalyse.<sup>[83]</sup> Dabei stellte sich heraus, dass Goldnanopartikel katalytisch besonders aktiv sind<sup>[103]</sup> und oxidische Substrate wie  $\text{TiO}_2$  deren Aktivität weiter fördern.<sup>[104,105]</sup> Zudem beschäftigen sich erste theoretische Studien mit der Aufklärung der erhöhten katalytischen Aktivität.<sup>[106]</sup>

In diesem Abschnitt werden Goldcluster auf Titandioxid mittels TPR auf ihre katalytische Aktivität zur CO-Oxidation untersucht. Dabei wird das Verfahren zur Herstellung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche aus Kapitel 2.7.3 verwendet. Nach Reinigung der Oberfläche durch schrittweises Erhitzen im Vakuum (Kapitel 2.7.3) wird die Probe in den Strahlengang transferiert und mit den Einstellungen aus Tabelle 7.16 und 7.17 mit  $\text{Au}_6^+$  bzw.  $\text{Au}_9^+$  deponiert.

In Abbildung 5.28 wird eine Temperatur programmierte Reaktion von  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$  gezeigt. Dabei wurde die Probe nach Abkühlen auf 225 K mit 4,5 L  $\text{O}_2$  und 0,23 L CO versetzt und anschließend mit einer Heizrate von  $\beta = 2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  untersucht.

Interessant ist die starke Verschiebung der  $\text{CO}_2$ -Bindungsenergie von den hier vermessenen geträgerten Goldclustern im Vergleich zu einer reinen Goldoberfläche. Während auf einer  $\text{Au}(110)$ -(1x2) Oberfläche die CO-Oxidation bei einer Temperatur von 105 K und 175 K die maximale  $\text{CO}_2$ -Desorption erreicht<sup>[107]</sup> und damit unterhalb des hier untersuchten Temperaturbereichs liegt, zeigt  $\text{Au}_6$  bzw.  $\text{Au}_9$  auf  $\text{TiO}_2$   $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale bei 240 K bzw. 250 K. Vergleichsmessungen einer reinen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche (blank) weisen keinerlei katalytische Aktivität auf. Zu beachten ist, dass die Intensität der Signale aus Abbildung 5.28 zur besseren Verdeutlichung individuell skaliert ist. Dadurch kann allerdings keine Aussage über die Menge an oxidiertem CO und damit über die Effizienz des Katalysators gemacht werden. Ein Vergleich der Flächen unterhalb der Signale bei gleicher Skalierung ergibt eine absolute Steigerung der gebildeten  $\text{CO}_2$ -Menge um den Faktor 27 von  $\text{Au}_6$  zu  $\text{Au}_9$ . Pro Atom gerechnet ergibt sich daraus eine Steigerung der katalytischen Aktivität um den Faktor 18. Zu beachten ist allerdings, dass die Eintrittsöffnung des Quadrupolmassenspektrometers ohne fixen Anschlag vor die Probenoberfläche gefahren wird und dieser Wert damit nur einen groben Richtwert darstellt.



**Abbildung 5.28:** TPR von  $\text{Au}_N^+$  mit  $N = 6$  und  $9$  auf  $\text{TiO}_2$ . Beladung von  $4,5 \text{ L O}_2$  und  $0,23 \text{ L CO}$  bei  $225 \text{ K}$  und einer Heizrate von  $\beta = 2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Die hier gezeigten TPR-Spektren stellen wie im vorherigen Kapitel die jeweils ersten Durchläufe nach einer Deposition dar. Im Gegensatz zu  $\text{Pt}_N^+$  auf  $\text{TiO}_2$  zeigt  $\text{Au}_N^+$  mit  $N = 6$  und  $9$  allerdings keinen starken Verlust der Signalintensität in weiteren TPR-Durchläufen. Tang et al. wies in Untersuchungen von  $\text{Au}_6$  auf  $\text{TiO}_2$  Zusammenlagerungen der Cluster nach einem ersten TPR-Durchlauf nach.<sup>[84]</sup> Dabei wurden jedoch die Reaktion bei Oberflächentemperaturen von bis zu  $550 \text{ K}$  betrachtet, welche damit über  $200 \text{ K}$  oberhalb der hier verwendeten Maximaltemperatur liegt. Im Vergleich zu Platin scheint die Mobilität der Cluster eingeschränkter zu sein. Gong et al. zeigte, dass  $\text{Au}_N$  im Gegensatz zu  $\text{Pt}_N$  mit  $N = 1 - 3$  auf  $\text{TiO}_2$  sich bevorzugt an Sauerstofffehlstellen und Stufen anlagert, wodurch eine höhere Diffusionsbarriere resultiert.<sup>[87]</sup>

Die Verschiebung des  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignals mit zunehmender Clustergröße zu höheren Temperaturen ist bereits in der Literatur bekannt. Heiz et al. beobachtete eine Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Desorptionstemperatur von  $240 \text{ K}$  auf  $500 \text{ K}$  für  $\text{Au}_8$  bis  $\text{Au}_{20}$  auf  $\text{MgO}$ .<sup>[108]</sup> Dabei wurde für eine defektreiche Oberfläche zudem eine starke Zunahme an desorbiertem  $\text{CO}_2$  im Gegensatz zu einer defektarmen Oberfläche beobachtet, d.h. auch im Falle von Goldclustern hat die Beschaffenheit der Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Ausprägung der katalytischen Eigenschaften. Interessant ist zudem, dass  $\text{Au}_8$  die kleinste Clustergröße ist, für die eine CO-Oxidation auf  $\text{MgO}$  bisher nachweisbar ist. Auf  $\text{TiO}_2$  kann hingegen mit  $\text{Au}_6$  bereits eine  $\text{CO}_2$ -Desorption beobachtet werden, weshalb auch hier das Trägermaterial bei den Untersuchungen zu berücksichtigen ist. Auch Lee et al. zeigte, dass  $\text{Au}_6$  auf  $\text{TiO}_2$  die kleinste Clustergröße ist, die eine erhöhte Aktivität zur CO-Oxidation zeigt.<sup>[109]</sup>

In Tabelle 5.9 wird zusammenfassend die Bindungsenergie der untersuchten Clustergrößen auf  $\text{MgO}$ - und  $\text{TiO}_2$ -Trägern im Vergleich zu einer reinen Goldoberfläche aufgezeigt. Es ist ersichtlich,



**Tabelle 5.9:** CO<sub>2</sub> Bindungsenergie von Au<sub>6</sub> und Au<sub>9</sub> auf TiO<sub>2</sub> im Vergleich zu Au<sub>8</sub> und Au<sub>20</sub> auf MgO und einer reinen Au(110)-Oberfläche. Berechnet mit Gl. 3.7 und  $\nu = 1 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ . Mit \* markierte Werte wurden der Literatur entnommen. <sup>[107,110]</sup>

Material	T <sub>max</sub> in K	Heizrate in K · s <sup>-1</sup>	Bindungsenergie in eV
Au <sub>6</sub> auf TiO <sub>2</sub>	240	0,47	64,9
Au <sub>9</sub> auf TiO <sub>2</sub>	250	0,62	67,1
Au <sub>8</sub> * auf MgO	240	2	62,0
Au <sub>20</sub> * auf MgO	500	2	132,3
Au(110)*	$\rho_1 = 105 / \rho_2 = 175$	2,35	26,3 / 44,5

dass die CO<sub>2</sub>-Bindungsenergie an kleinen Goldclustern auf verschiedenen Trägermaterialien vergleichbar ist. Im Vergleich zur Au(110)-Oberfläche ergeben sich dagegen große Unterschiede. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass auch Au<sub>N</sub><sup>+</sup>-Cluster erfolgreich auf TiO<sub>2</sub> massenselektiert deponiert und mittels TPR untersucht werden können. Damit steht neben geträgerten Platinclustern ein weiteres interessantes Forschungsfeld mit der verwendeten Molekularstrahlapparatur zur Verfügung. Für eine genauere Untersuchung der Mobilität der Cluster ist eine detaillierte Charakterisierung des Substrats notwendig. Auch in diesem Fall können XPS-Untersuchungen vor und nach jedem TPR-Durchlauf Aufschluss über die Zusammenlagerung der Cluster geben. Eine Erweiterung des untersuchten Temperaturbereichs könnte zudem weitere Reaktionskanäle der CO-Oxidation aufzeigen und es auch ermöglichen, die Ausbildung der Festkörpersignale bei 105 K und 175 K für eine zunehmende Clustergröße zu verfolgen.



---

## 6 Fazit

In dieser Arbeit wurde eine Hochvakuumapparatur zur Erzeugung und Selektion von Metallclustern mit anschließender Deposition auf Oberflächen vorgestellt. Als Probenoberflächen wurden für erste katalytische Untersuchungen hochorientierter pyrolytischer Graphit und atomlagenabgeschiedenes Titandioxid verwendet.

Ein wesentliches Problem der Herstellung solcher Proben war es, eine einheitliche Homogenität der Cluster auf den Oberflächen zu erzielen. Denn nur mit annähernd homogenen Clusteroberflächen kann eine spätere Untersuchung der Probe reproduzierbar stattfinden. Ein neu entwickelter Probenwagen mit einer Messplattenanordnung wurde in den Strahlengang eingeführt, mit dessen Hilfe der Clusterstrom *in situ* orts aufgelöst bestimmt werden kann. Im Vergleich mit XPS-Untersuchungen wurde die neue Messmethode validiert und fortlaufend zur Bestimmung der Homogenität angewandt. Durch Anpassung verschiedener Strahlparameter kann unmittelbar Einfluss auf die Homogenität genommen und die örtliche Verteilung der Cluster auf der Probenoberfläche optimiert werden.

Für einen möglichst großen Clusterstrom müssen nicht nur die Quellenparameter wie Gaszufuhr oder Aggregationslänge, sondern auch die Potentiale an den elektrostatischen Bauteilen auf eine maximale Transmission der Cluster optimiert werden. Zur Verbesserung der Bauteilgeometrien und der Werte der anliegenden Potentiale wurde der experimentelle Aufbau in dem Simulationsprogramm SIMION abgebildet. Mit einer Simulation des Strahlengangs konnte gezeigt werden, dass der experimentelle Verlauf der Transmission bei einer Variation von verschiedenen Potentialen der ionenoptischen Bauteile reproduziert werden kann. Hierfür musste eine Abschirmung der positiven Cluster berücksichtigt werden, die für Bauteile im vorderen Teil des Strahlengangs abhängig vom angelegten elektrostatischen Potential ist. Für Bauteile im hinteren Teil des Strahlengangs kann diese Abhängigkeit in guter Näherung vernachlässigt werden und mit einem fixen Wert der Abschirmung gearbeitet werden. Mit dem aufgebauten Simulationsmodell war es schlussendlich möglich, das Experiment darzustellen und Vorhersagen über optimierte Werte der anliegenden Potentiale zu treffen. Weiterhin kann die Homogenität der Clusteroberflächen vorausgesagt werden, welche mithilfe des Probenwagens und in XPS-Untersuchungen bestätigt wurde. Zukünftig kann das Simulationsmodell mit einem Algorithmus zur globalen Optimierung der Transmission verknüpft werden. Hiermit lassen sich die optimalen Elektrodengeometrien mit entsprechenden optimierten elektrostatischen Potentialen voraussagen, die für ein gewünschtes Experiment nötig sind.

Zum Nachweis der intakt deponierten Cluster wurden in einer Kooperation mit Dr. Stephanie Mildner (Materialphysik, Universität Göttingen)  $\text{Pt}_{16}^+$ -Cluster auf einem Kupfergitter deponiert und mittels RTEM-HAADF untersucht. Es zeigte sich trotz der Massenselektion der Cluster eine Verteilung an Clustergrößen im RTEM, welche auf die lange Lagerung der Oberfläche nach der Präparation zurückzuführen ist. Dabei aggregierten die Cluster, wobei trotzdem vornehmlich Cluster mit einer Querschnittfläche unterhalb von  $1 \text{ nm}^2$  in der Verteilung vorhanden waren, wel-

---

che für  $\text{Pt}_{16}$  anzunehmen sind. In einer weiteren Untersuchung in Kooperation mit Dr. Joachim Klett (Materialwissenschaft, TU Darmstadt) und Dr. Stephan Krähling wurden  $\text{Pt}_N^+$ -Cluster mit  $N = 1, 3, 6, 12$  und  $24$  massenselektiert auf HOPG abgeschieden und mittels XPS untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die  $\text{Pt}4f$ -Bindungsenergie von der Clustergröße abhängt, womit die intakte Deposition der Cluster ebenfalls bestätigt werden kann.

Durch Untersuchungen eines Platin(111)-Testsystems mittels Temperatur programmierter Desorption und Reaktion konnte durch einen Vergleich mit Literaturdaten das Analysesystem validiert werden, nachdem die Oberflächentemperatur kalibriert wurde. Damit ist nun die katalytische Untersuchung von massenselektierten Clustern auf Oberflächen möglich.

Massenselektierte  $\text{Pt}_N^+$ -Clustergrößen mit  $N = 9, 12, 13, 19$  und  $29$  wurden auf einer Titandioxid-Oberfläche abgeschieden und mittels TPR untersucht. Hier zeigte sich eine größenabhängige Ausbildung von drei unterschiedlichen Reaktionskanälen zur  $\text{CO}_2$ -Produktion. Während die kleineren Clustergrößen mit  $N = 9, 12$  und  $13$  bevorzugt zwei Reaktionskanäle mit Desorptionstemperaturen von  $225\text{ K}$  und  $275\text{ K}$  zur Bildung von  $\text{CO}_2$  verwenden, zeigen die größeren  $\text{Pt}_N^+$ -Cluster mit  $N = 19$  und  $29$  einen weiteren Reaktionskanal bei  $330\text{ K}$ . Dieser Effekt wurde anhand in Zusammenhang mit der geometrischen Struktur der Cluster auf der Oberfläche und in der Gasphase gedeutet.

Abschließend wurden erste Temperatur programmierte Reaktions-Untersuchungen von  $\text{Au}_N^+$  mit  $N = 6$  und  $9$  auf  $\text{TiO}_2$  durchgeführt. Im Gegensatz zu einem  $\text{Au}(110)$ -Einkristall, welcher eine  $\text{CO}$ -Oxidation bei  $105\text{ K}$  und  $175\text{ K}$  zeigt, wurden mit den massenselektierten Clustern Desorptionssignale bei  $240\text{ K}$  bzw.  $250\text{ K}$  nachgewiesen. Im Unterschied zu den  $\text{Pt}_N^+$ -Clustern zeigten die Goldcluster eine geringere Mobilität auf  $\text{TiO}_2$ , wodurch mehrere TPR-Durchläufe hintereinander durchgeführt werden konnten, ohne einen drastischen Einbruch der Desorptionssignale zur Folge zu haben.

Für eine getrennte Untersuchung der einzelnen Reaktionskanäle müssen die TPR Untersuchungen mit isotonenmarkierten Gasen durchgeführt werden. Hiermit können einzelne Adsorptionsplätze mit verschiedenen Gasen belegt und so die einzelnen Kanäle verfolgt werden.

Mit dem hier gezeigten Aufbau wurde die Grundlage zur Herstellung und Untersuchung von individuellen Katalysatormaterialien mit definierten Eigenschaften gelegt. Damit eröffnet sich ein großes Feld zur Bestimmung von größenabhängigen Effekten auf verschiedensten Substratmaterialien.

---

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Hopster und H. Ibach, *Surf. Sci.* **77**, 109 (1978).
- [2] G. Ertl, M. Neumann und K. Streit, *Surf. Sci.* **64**, 393 (1977).
- [3] T. Matsushima, *Surf. Sci.* **127**, 403 (1983).
- [4] B. Zhao, R. Zhang, Z. Huang und B. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* **546**, 111 (2017).
- [5] B. Yang, C. Liu, A. Halder, E. C. Tyo, A. B. F. Martinson, S. Seifert, P. Zapol, L. A. Curtiss und S. Vajda, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10406 (2017).
- [6] S. Vajda et al., *Nat. Mater.* **8**, 213 (2009).
- [7] Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer und P. C. Redfern, *Science* **328**, 224 (2010).
- [8] Z. Luo, A. W. Castleman und S. N. Khanna, *Chem. Rev.* **116**, 14456 (2016).
- [9] A. von Weber und S. L. Anderson, *Acc. Chem. Res.* **49**, 2632 (2016).
- [10] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1 (1997).
- [11] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 231 (1998).
- [12] M. Turra, B. Waldschmidt, B. Kaiser und R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008).
- [13] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* **44**, 1 (2001).
- [14] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura und J. Murakami, *J. Chem. Phys.* **112**, 9961 (2000).
- [15] Q. Wu et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2910 (2016).
- [16] I. Sondi, D. V. Goia und E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **260**, 75 (2003).
- [17] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko und C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **104**, 3893 (2004).
- [18] Z. Gui, R. Fan, W. Mo, X. Chen, L. Yang und Y. Hu, *Mater. Res. Bull.* **38**, 169 (2003).
- [19] D.-H. Chen und C.-H. Hsieh, *J. Mater. Chem.* **12**, 2412 (2002).
- [20] Q. Li und Y. Wei, *Mater. Res. Bull.* **33**, 779 (1998).
- [21] Y. Wada, H. Kuramoto, T. Sakata, H. Mori, T. Sumida, T. Kitamura und S. Yanagida, *Chem. Lett.* **28**, 607 (1999).
- [22] X.-H. Liao, H. Wang, J.-J. Zhu und H.-Y. Chen, *Mater. Res. Bull.* **36**, 2339 (2001).

- 
- [23] M. M. Demir, M. A. Gulgun, Y. Z. Menciloglu, B. Erman, S. S. Abramchuk, E. E. Makhaeva, A. R. Khokhlov, V. G. Matveeva und M. G. Sulman, *Macromolecules* **37**, 1787 (2004).
- [24] J. Huang, D. Wang, H. Hou und T. You, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 441 (2008).
- [25] U. Seyfert, U. Heisig, G. Teschner und J. Strümpfel, *40 Jahre industrielles Magnetron-Sputtern in Europa*, volume 27, Wiley Online Library, 2015.
- [26] P. Milani und S. Iannotta, *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*, Springer Science & Business Media, Heidelberg, 1. Auflage, 2012.
- [27] H. Haberland, M. Karrais und M. Mall, *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **20**, 413 (1991).
- [28] H. Haberland und M. Karrais, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **10**, 3266 (1992).
- [29] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners und Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **12**, 2925 (1994).
- [30] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun und R. E. Palmer, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 45103 (2005).
- [31] C. Yin, *Deposition and Characterization of Size-Selected Metal Clusters*, Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg, 2007.
- [32] Y. Watanabe und N. Isomura, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **27**, 1153 (2009).
- [33] C. Yin, E. Tyo, K. Kuchta, B. von Issendorff und S. Vajda, *J. Chem. Phys.* **140**, 174201 (2014).
- [34] S. Vajda und M. G. White, *ACS Catal.* **5**, 7152 (2015).
- [35] P. Milani und S. Iannotta, *Synthesis of nanophase materials by cluster beam deposition*, Springer Berlin, 1999.
- [36] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 171 (1978).
- [37] B. M. Smirnov, *Physics-Uspekhi* **46**, 589 (2003).
- [38] I. Lopez-Salido, D. C. Lim und Y. D. Kim, *Surf. Sci.* **588**, 6 (2005).
- [39] D. C. Lim, R. Dietsche, M. Bubek, T. Ketterer, G. Ganteför und Y. D. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **439**, 364 (2007).
- [40] X. Pan und Y.-J. Xu, *J. Phys. Chem. C* **117**, 17996 (2013).
- [41] S. J. Carroll, P. Weibel, B. Von Issendorff, L. Kuipers und R. Palmer, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, L617 (1996).

- 
- [42] V. N. Popok, I. Barke, E. E. Campbell und K.-H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci. Rep.* **66**, 347 (2011).
- [43] M. Ganeva, A. V. Pipa, B. M. Smirnov, P. V. Kashtanov und R. Hippler, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 045011 (2013).
- [44] P. A. Skovorodko, S. A. Brown und D. Belić, **1333**, 203 (2011).
- [45] M. Ganeva, P. V. Kashtanov, B. M. Smirnov und R. Hippler, *Vacuum* **110**, 140 (2014).
- [46] W. Paul und M. Raether, *Zeitschrift für Phys.* **140**, 262 (1955).
- [47] J. Meixner und F. W. Schäfke, *Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen: Mit Anwendungen auf Physikalische und Technische Probleme*, Grundlehren der mathematischen Wissenschaften, Springer Berlin Heidelberg, 1954.
- [48] P. H. Dawson, *Quadrupole mass spectrometry and its applications*, Elsevier, New York, 1. Auflage, 1976.
- [49] R. E. Pedder und R. A. Schaeffer, Resolution and Transmission of Quadrupoles: RF-DC and RF-Only Operation, in *Proc. ASMS Conf. MASS Spectrom. ALLIED Top.*, page 1069, AMERICAN SOCIETY FOR MASS SPECTROMETRY (ASMS), 1995.
- [50] H. D. Zeman, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1079 (1977).
- [51] P. R. Mahaffy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **8**, 3244 (1990).
- [52] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Pellarin und G. Guiraud, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2461 (2004).
- [53] G. Ramos-Sanchez und P. B. Balbuena, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11950 (2013).
- [54] N. B. M. Sobel, *Entwicklung einer Anlage zur thermischen Atomlagenabscheidung von nanoskaligen Metalloxiden auf poröse Substrate*, Dissertation, TU Darmstadt, 2015.
- [55] C. Hess, P. Waleska, M. Ratzka, T. V. W. Janssens, S. B. Rasmussen und P. Beato, *Top. Catal.*, **1** (2017).
- [56] P. R. Norton, J. A. Davies und T. E. Jackman, *Surf. Sci.* **122**, L593 (1982).
- [57] D. Gray, A. McCaughan und B. Mookerji, *Phys. solid state Appl. WVU, Bost.* (2009).
- [58] P. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- [59] D. A. King, *Surf. Sci.* **47**, 384 (1975).
- [60] D. C. Meeker, *Finite Element Method Magnetics*.
- [61] B. Elger, T. Schmidt, S. Krähling, F. Neuberger und R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 63303 (2017).

- 
- [62] A. Beniya, H. Hirata und Y. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **34**, 31601 (2016).
- [63] F. Neuberger, *In-situ-Bestimmung von Strahlprofilen zur homogenen Abscheidung von Clustern auf Oberflächen*, Masterthesis, TU Darmstadt, 2015.
- [64] S. Krähling, *Aufbau einer Apparatur zur Herstellung massenselektierter Nanopartikel: Inbetriebnahme und erste Anwendungen*, Dissertation, TU Darmstadt, 2016.
- [65] J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1995) Physical Electronics*, Physical Electronics, 1995.
- [66] M. G. Mason, *Phys. Rev. B* **27**, 748 (1983).
- [67] J. C. Vickerman und I. Gilmore, *Surface analysis: the principal techniques*, John Wiley & Sons, 2011.
- [68] Y. Watanabe, X. Wu, H. Hirata und N. Isomura, *Catal. Sci. Technol.* **1**, 1490 (2011).
- [69] W. Eberhardt, P. Fayet, D. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood und D. Sondericker, *Phys. Scr.* **41**, 892 (1990).
- [70] V. Kumar und Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **77**, 205418 (2008).
- [71] David R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 72. Auflage, 1991.
- [72] R. McCabe und L. Schmidt, *Surf. Sci.* **65**, 189 (1977).
- [73] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, *J. Chem. Phys.* **73**, 5862 (1980).
- [74] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, *Surf. Sci.* **107**, 207 (1981).
- [75] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, *Surf. Sci.* **123**, 264 (1982).
- [76] J. L. Gland, *J. Chem. Phys.* **78**, 963 (1983).
- [77] J. Yoshinobu und M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **103**, 3220 (1995).
- [78] J. Bergeld, B. Kasemo und D. V. Chakarov, *Surf. Sci.* **495**, L815 (2001).
- [79] B. Waldschmidt, *Strukturelle und energetische Untersuchungen von reinen und legierten Oberflächen und Clustern*, Dissertation, TU Darmstadt, 2012.
- [80] P. Hörtz und R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 74101 (2014).
- [81] A. Schießer, P. Hörtz und R. Schäfer, *Surf. Sci.* **604**, 2098 (2010).
- [82] M. Valden, X. Lai und D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998).
- [83] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano und N. Yamada, *Chem. Lett.* **16**, 405 (1987).
- [84] X. Tang et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 6735 (2014).



- 
- [85] S. Kunz, F. F. Schweinberger, V. Habibpour, M. Ro, C. Harding, M. Arenz und U. Heiz, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1651 (2010).
- [86] S. Lee, C. Fan, T. Wu und S. L. Anderson, **126**, 5682 (2004).
- [87] X.-Q. Gong, A. Selloni, O. Dulub, P. Jacobson und U. Diebold, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 370 (2008).
- [88] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [89] J. Yu, J. Low, W. Xiao, P. Zhou und M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8839 (2014).
- [90] S. Rani, N. Bao und S. C. Roy, *Appl. Surf. Sci.* **289**, 203 (2014).
- [91] C. Han, Y. Wang, Y. Lei, B. Wang, N. Wu, Q. Shi und Q. Li, *Nano Res.* **8**, 1199 (2015).
- [92] P. Mazierski, J. Nadolna, G. Nowaczyk, W. Lisowski, M. J. Winiarski, T. Klimczuk, M. P. Kobylański, S. Jurga und A. Zaleska-Medynska, *J. Phys. Chem. C* **121**, 17215 (2017).
- [93] J. Singh, S. A. Khan, J. Shah, R. Kotnala und S. Mohapatra, *Appl. Surf. Sci.* **422**, 953 (2017).
- [94] S. Nigam und C. Majumder, *Appl. Surf. Sci.* **422**, 1075 (2017).
- [95] H. Lin, *J. Mol. Catal. A Chem.* **144**, 189 (1999).
- [96] K. Bromann, C. Félix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet und K. Kern, *Science* **274**, 956 (1996).
- [97] H.-P. Cheng und U. Landman, *J. Phys. Chem.* **98**, 3527 (1994).
- [98] J. Xu und J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **99**, 725 (1993).
- [99] A. Piednoir, E. Perrot, S. Granjeaud, A. Humbert, C. Chapon und C. R. Henry, *Surf. Sci.* **391**, 19 (1997).
- [100] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W. D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3214 (1999).
- [101] L. Xiao und L. Wang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 8605 (2004).
- [102] C.-T. Yang, B. C. Wood, V. R. Bhethanabotla und B. Joseph, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 25379 (2015).
- [103] A. Corma et al., *Nat. Chem.* **5**, 775 (2013).
- [104] J. A. Rodriguez, G. Liu, T. Jirsak, J. Hrbek, Z. Chang, J. Dvorak und A. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5242 (2002).
- [105] D. A. Panayotov und J. R. Morris, *Surface chemistry of Au/TiO<sub>2</sub>: Thermally and photolytically activated reactions*, 2016.

- 
- [106] Z. Y. Wang, T. L. Zhang, Q. H. Li, Q. Xue und R. Wang, *Comput. Theor. Chem.* **1085**, 75 (2016).
- [107] J. Gottfried, K. Schmidt, S. Schroeder und K. Christmann, *Surf. Sci.* **536**, 206 (2003).
- [108] U. Heiz und W.-D. Schneider, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **33**, 85 (2000).
- [109] S. Lee, C. Fan, T. Wu und S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **123**, 124710 (2005).
- [110] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999).

## 7 Anhang

**Tabelle 7.1:** Umrechnung der Argon- bzw. Helium-Gasflüsse in Standardkubikzentimeter pro Minute.

$\dot{V}$ Argon, Helium /%	$\dot{V}$ Argon /sccm	$\dot{V}$ Helium /sccm
0	0,0	0,0
5	8,6	27,9
10	17,2	55,8
15	25,8	83,7
20	34,4	111,7
25	43,0	139,6
30	51,6	167,5
35	60,2	195,4
40	68,8	223,3
45	77,4	251,2
50	86,0	279,1
55	94,6	307,1
60	103,2	335,0
65	111,8	362,9
70	120,4	390,8
75	129,0	418,7
80	137,6	446,6
85	146,2	474,6
90	154,8	502,5
95	163,4	530,4
100	172,0	558,3

**Tabelle 7.2:** Parameter zur Herstellung der Verteilung von Silberclustern aus Abbildung 5.1 mit einer Aggregationslänge von 6,55 cm, einer Quellenleistung von 21 W, 11,2 % Argon und 7,2 % Helium.

Parameter	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	6,55 cm	Skimmer	2	QP Bias	-36
Quellenleistung	21 W	Linse 1	3	QP Ausgangslinse	-169
Argonstrom	11,2 %	QP Eingangslinse	-16		
Heliumstrom	7,2 %	QP pre-/postrods	-209		

**Tabelle 7.3:** Ionisationsquellenparameter des *Prisma 80* Quadrupolmassenspektrometers zur Steigerung der Detektorintensität. Der Emissionsstrom beträgt bei allen Messungen 1 mA.

Parameter	Messung 1 /V	Messung 2 /V	Messung 3 /V	Messung 4 /V
Referenzpotential	100	150	150	150
Kathodenpotential	90	90	90	90
Extraktionspotential	25	13	18	20
Fokuspotential	9,25	7	7,5	8
Achsenpotential	7,75	8	6	6,5

**Tabelle 7.4:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_1^+$  auf HOPG aus Abbildung 5.15. Deponiert für 6 Minuten bei 3000 pA für eine Bedeckung von  $4,7 \cdot 10^{12}$  Atome/cm<sup>2</sup> (0,13 % Atombedeckung).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	4,09 cm	QP Eingangslinse	-11	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	18 W	QP pre-/postrods	-140	QID Eingangslinse	-220
Argonstrom	18,8 %	QP Bias	-180	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	10,8 %	QP Ausgangslinse	-513,5	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-421	QID Ausgangslinse	-319
Skimmer	6,8 V	Linse 3	-50,2	QID Ausgangsplatte	0
Linse 1	42,85 V				

**Tabelle 7.5:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_3^+$  auf HOPG aus Abbildung 5.15. Deponiert für 16 Minuten bei 340 pA für eine Bedeckung von  $1,4 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> (0,11 % Atombedeckung).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	4,6 cm	QP Eingangslinse	-7	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	18 W	QP pre-/postrods	-140	QID Eingangslinse	-220
Argonstrom	18,8 %	QP Bias	-196	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	10,8 %	QP Ausgangslinse	-513,5	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-420	QID Ausgangslinse	-319
Skimmer	6,8 V	Linse 3	-49,2	QID Ausgangsplatte	0
Linse 1	42,85 V				

**Tabelle 7.6:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_6^+$  auf HOPG aus Abbildung 5.15. Deponiert für 10 Minuten bei 260 pA für eine Bedeckung von  $0,68 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> (0,11 % Atombedeckung).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	5,15 cm	QP Eingangslinse	0	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	18 W	QP pre-/postrods	-140	QID Eingangslinse	-220
Argonstrom	17,3 %	QP Bias	-180	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	12,4 %	QP Ausgangslinse	-650	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-334	QID Ausgangslinse	-319
Skimmer	6,2 V	Linse 3	-48,2	QID Ausgangsplatte	0
Linse 1	42,95 V				

**Tabelle 7.7:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_{12}^+$  auf HOPG aus Abbildung 5.15. Deponiert für 6 Minuten bei 240 pA für eine Bedeckung von  $0,38 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> (0,13 % Atombedeckung).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	6,35 cm	QP Eingangslinse	-0	QID Eingangsplatte	-319
Quellenleistung	14 W	QP pre-/postrods	-299	QID Eingangslinse	-259
Argonstrom	16,7 %	QP Bias	-185	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	0 %	QP Ausgangslinse	-650	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-330	QID Ausgangslinse	-319
Skimmer	2,2 V	Linse 3	-41	QID Ausgangsplatte	-319
Linse 1	11,9 V				

**Tabelle 7.8:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_{24}^+$  auf HOPG aus Abbildung 5.15. Deponiert für 12 Minuten bei 60 pA für eine Bedeckung von  $0,19 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> (0,13 % Atombedeckung).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	7,9 cm	QP Eingangslinse	0	QID Eingangsplatte	-319
Quellenleistung	21 W	QP pre-/postrods	-319	QID Eingangslinse	-289
Argonstrom	16,6 %	QP Bias	-149	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	8,8 %	QP Ausgangslinse	-650	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-438	QID Ausgangslinse	-319
Skimmer	0 V	Linse 3	-41	QID Ausgangsplatte	-319
Linse 1	16,7 V				

**Tabelle 7.9:**  $\text{Pt}_{16}^+$  auf einem Kupfergrid mit *lacey carbon*-Struktur für RTEM-Untersuchungen. Deponiert für 90 Minuten bei 80 pA für eine Bedeckung von  $3,44 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> (1,4 % Atombedeckung).

Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Skimmer	0	QP Ausgangslinse	-650	QID Eingangslinse	-139
Linse 1	-20	Linse 2	-117	QID C1S1	-319
QP Eingangslinse	-0	Linse 3	-90	QID Gehäuse	-279
QP pre-/postrods	-90	Linse 4	-319	QID Ausgangslinse	-139
QP Bias	-44	QID Eingangsplatte	-279	QID Ausgangsplatte	-279

**Tabelle 7.10:**  $\text{Pt}_N^+$  auf HOPG mit  $N \geq 13$ . Deponiert für 82 Minuten bei 317 pA für eine Bedeckung von  $6,77 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> (mind. 2,44 % in Atombedeckung).

Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Agg. Blende	-3	QP Ausgangslinse	-650	QID Eingangslinse	-149
Skimmer	5,1	Linse 2	-445	QID C1S1	-319
Linse 1	0	Linse 3	-180	QID Gehäuse	-319
QP Eingangslinse	-39,3	Linse 4	-70	QID Ausgangslinse	-319
QP pre-/postrods	-249	QID Eingangsplatte	-319	QID Ausgangsplatte	-7,5
QP Bias	-18				

**Tabelle 7.11:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_9^+$  auf  $\text{TiO}_2$  aus Abbildung 5.26. Deponiert für 180 Minuten bei 500 pA für eine Bedeckung von  $2,34 \cdot 10^{13}$  Cluster/cm<sup>2</sup> ( $2,11 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	4,3 cm	QP Eingangslinse	44,9	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	14,8 W	QP pre-/postrods	0	QID Eingangslinse	-180
Argonstrom	14 %	QP Bias	0	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	22,1 %	QP Ausgangslinse	-555	QID Gehäuse	-315
Agg. Blende	7,8 V	Linse 2	-55	QID Ausgangslinse	-315
Skimmer	15,2 V	Linse 3	-0,9	QID Ausgangsplatte	-2093
Linse 1	-1,1 V	Linse 4	-90		

**Tabelle 7.12:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_{12}^+$  auf  $\text{TiO}_2$  aus Abbildung 5.26. Deponiert für 60 Minuten bei 1360 pA für eine Bedeckung von  $2,13 \cdot 10^{13}$  Cluster/cm<sup>2</sup> ( $2,56 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	4,55 cm	QP Eingangslinse	-9	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	18 W	QP pre-/postrods	-13	QID Eingangslinse	-150
Argonstrom	14 %	QP Bias	0	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	19,8 %	QP Ausgangslinse	-620	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	7,8 V	Linse 2	-0	QID Ausgangslinse	-315
Skimmer	17,9 V	Linse 3	-60	QID Ausgangsplatte	-2203
Linse 1	-1,1 V	Linse 4	-120		

**Tabelle 7.13:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_{13}^+$  auf  $\text{TiO}_2$  aus Abbildung 5.26. Deponiert für 70 Minuten bei 1200 pA für eine Bedeckung von  $2,19 \cdot 10^{13}$  Cluster/cm<sup>2</sup> ( $2,85 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	4,55 cm	QP Eingangslinse	-6,6	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	17,5 W	QP pre-/postrods	-26	QID Eingangslinse	-150
Argonstrom	12,7 %	QP Bias	0	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	26,8 %	QP Ausgangslinse	-300	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	8,4 V	Linse 2	-6	QID Ausgangslinse	-150
Skimmer	17,3 V	Linse 3	-35	QID Ausgangsplatte	-2203
Linse 1	32 V	Linse 4	-140		

**Tabelle 7.14:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_{19}^+$  auf  $\text{TiO}_2$  aus Abbildung 5.26. Deponiert für 50 Minuten bei 500 pA für eine Bedeckung von  $6,51 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> ( $1,24 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	5,9 cm	QP Eingangslinse	0	QID Eingangsplatte	-319
Quellenleistung	14 W	QP pre-/postrods	-57	QID Eingangslinse	-206
Argonstrom	16,1 %	QP Bias	-67	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	12,3 %	QP Ausgangslinse	-1,3	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	-0,7 V	Linse 2	-280	QID Ausgangslinse	-206
Skimmer	2,1 V	Linse 3	-13	QID Ausgangsplatte	-1657
Linse 1	15 V	Linse 4	-19		

**Tabelle 7.15:** Parameter zur Deposition von  $\text{Pt}_{29}^+$  auf  $\text{TiO}_2$  aus Abbildung 5.26. Deponiert für 63 Minuten bei 260 pA für eine Bedeckung von  $4,27 \cdot 10^{12}$  Cluster/cm<sup>2</sup> ( $1,24 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	5,8 cm	QP Eingangslinse	-0,8	QID Eingangsplatte	-319
Quellenleistung	14 W	QP pre-/postrods	-80	QID Eingangslinse	-187
Argonstrom	14,7 %	QP Bias	-200	QID C1/S1	-319
Heliumstrom	11,2 %	QP Ausgangslinse	-71	QID Gehäuse	-319
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-811	QID Ausgangslinse	-187
Skimmer	1,3 V	Linse 3	-70	QID Ausgangsplatte	-1924
Linse 1	15 V	Linse 4	-7		

**Tabelle 7.16:** Parameter zur Deposition von  $\text{Au}_6^+$  auf  $\text{TiO}_2$  aus Abbildung 5.28. Deponiert für 174 Minuten bei 480 pA für eine Bedeckung von  $2,18 \cdot 10^{13}$  Cluster/cm<sup>2</sup> ( $1,31 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	4,8 cm	QP Eingangslinse	-42,7	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	12 W	QP pre-/postrods	-310	QID Eingangslinse	-190
Argonstrom	16,5 %	QP Bias	-18	QID C1/S1	-265
Heliumstrom	0 %	QP Ausgangslinse	-602	QID Gehäuse	-315
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-254	QID Ausgangslinse	-190
Skimmer	8,5 V	Linse 3	-30	QID Ausgangsplatte	-1976
Linse 1	0 V	Linse 4	-70		

**Tabelle 7.17:** Parameter zur Deposition von  $\text{Au}_9^+$  auf  $\text{TiO}_2$  aus Abbildung 5.28. Deponiert für 121 Minuten bei 400 pA für eine Bedeckung von  $1,26 \cdot 10^{13}$  Cluster/ $\text{cm}^2$  ( $1,13 \cdot 10^{14}$  Atome/ $\text{cm}^2$ ).

Komponente	Wert	Komponente	Wert /V	Komponente	Wert /V
Aggr. Länge	4,8 cm	QP Eingangslinse	-10,9	QID Eingangsplatte	-315
Quellenleistung	12,4 W	QP pre-/postrods	-274	QID Eingangslinse	-170
Argonstrom	17,5 %	QP Bias	-20	QID C1/S1	-315
Heliumstrom	1,4 %	QP Ausgangslinse	-422	QID Gehäuse	-315
Agg. Blende	0 V	Linse 2	-176	QID Ausgangslinse	-170
Skimmer	3,8 V	Linse 3	-54	QID Ausgangsplatte	-2015
Linse 1	0 V	Linse 4	-80		



---

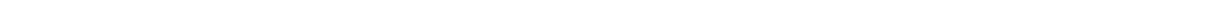
Benjamin Elger  
Eschollbrücker Str. 27E10-0  
64295 Darmstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 19. September 2017

---



---

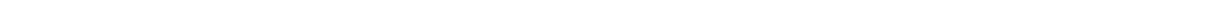
Benjamin Elger  
Eschollbrücker Str. 27E10-0  
64295 Darmstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 19. September 2017

---



---

# Lebenslauf

Benjamin Elger

---

## PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 25.08.1986  
Geburtsort: Langen (Hessen)

---

## PROMOTION & STUDIUM

02/2013 - 09/2017	Promotion bei Prof. Dr. Rolf Schäfer im Bereich der Physikalischen Chemie an der TU Darmstadt, Thema: <i>Größenabhängige katalytische Aktivität geträgerter Metallcluster kombiniert mit elektrostatischen Molekularstrahlsimulationen</i>
10/2010 - 10/2012	Master Studium Chemie bei Prof. Dr. Rolf Schäfer im Bereich der Physikalischer Chemie an der TU Darmstadt, Thema: <i>Charakterisierung einer Magnetron-Sputterquelle zur Herstellung massenselektierter Metallcluster</i>
10/2007 - 09/2010	Bachelor Studium Chemie bei Prof. Dr. Rolf Schäfer im Bereich der Physikalischer Chemie an der TU Darmstadt, Thema: <i>Temperatur programmierte Desorption und Reaktion von CO an Pt(111)</i>

---

## SCHULBILDUNG

09/1997 - 06/2006 Allgemeine Hochschulreife DREIEICHGYMNASIUM LANGEN

---

## PUBLIKATIONEN

- B. Elger, T. Schmidt, S. Krähling, F. Neuberger, R. Schäfer, *Electrostatic simulation of a complete cluster deposition apparatus*, Rev. Sci. Instrum. **88**, 063303 (2017)
- J. Klett, B. Elger, S. Krähling, B. Kaiser, W. Jaegermann, R. Schäfer, *Water dissociation on silica in the presence of atomic platinum*, App. Surf. Sci. **375**, 85 (2016)
- J. Klett, S. Krähling, B. Elger, R. Schäfer, B. Kaiser, W. Jaegermann, *The Electronic Interaction of Pt-Clusters with ITO and HOPG Surfaces upon Water Adsorption*, Z. Phys. Chem. **228**, 503 (2014)

Darmstadt, 19. September 2017

---